

Diss. chem.

20/38

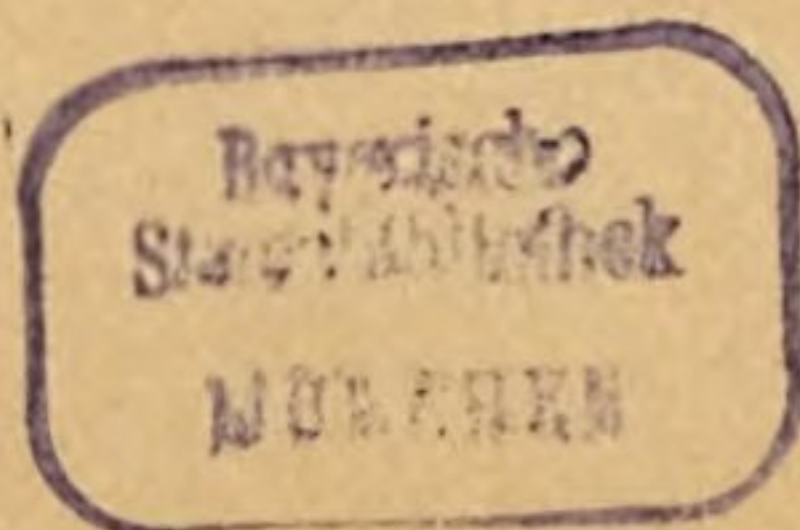
Beiträge
zur
Kenntniss des Oxymethylencamphers
 $(C_{10} H_{14} O) = C H(O H).$

Ueber einige Tetramethylenderivate.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
bei der
Hohen philosophischen Facultät
der
kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität in München
vorgelegt von
Wilhelm Sinclair
aus Edinburg.

München 1893.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.



Meinen teuren Eltern

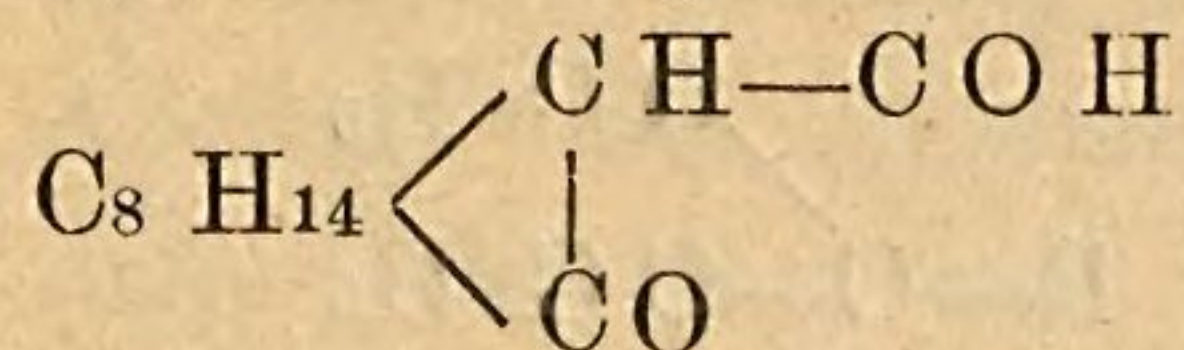
in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

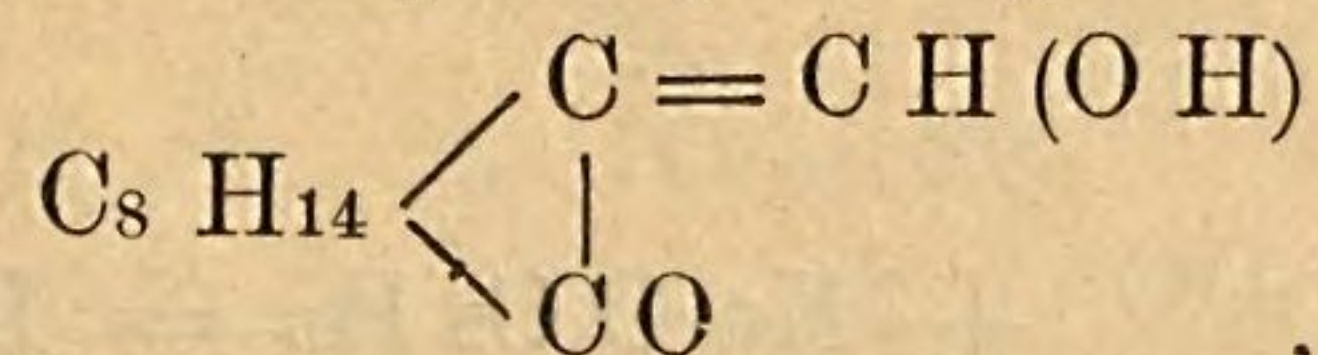
*Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den Herrn
Professoren, Dr. L. Claisen und Dr. W. H. Perkin
jun., auf deren Anregung und unter deren liebenswürdiger
Leitung die vorliegenden Arbeiten entstanden sind, meinen
herzlichsten Dank auszusprechen.*

Einleitung.

Die nachfolgende Arbeit befasst sich mit dem Körper welchen vor 4 Jahren Claisen und Bishop*) aus dem Campher durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Aethylformiat (resp. Amylformiat) gewannen, als eine wirkliche Formylverbindung des Camphers



aufgefasst und danach als Formylcampher oder Campher-aldehyd bezeichnet, erwies sich der Körper bei fortschreitender Untersuchung als eine hydroxylhaltige Verbindung



also als Campher, in welchem die zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe durch den zweiwerthigen Rest Oxymethylen $= \text{C H (O H)}$ ersetzt sind. Im Folgenden ist er dementsprechend mit dem zutreffenderen Namen Oxymethylcampher bezeichnet.

Eine analoge Konstitution kommt, wie später Claisen**) gezeigt hat, allen den sogenannten „Formyl-“ Verbindungen

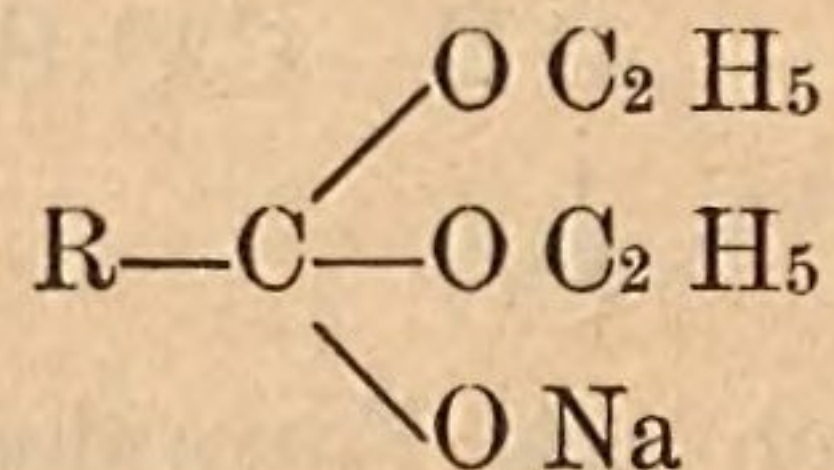
*) Sitzungsberichte der math.-physik. Klasse der Kgl. Bayer. Akademie der Wissensch. zu München 1890, 445.

**) Berl. Berichte XXV. 1776.

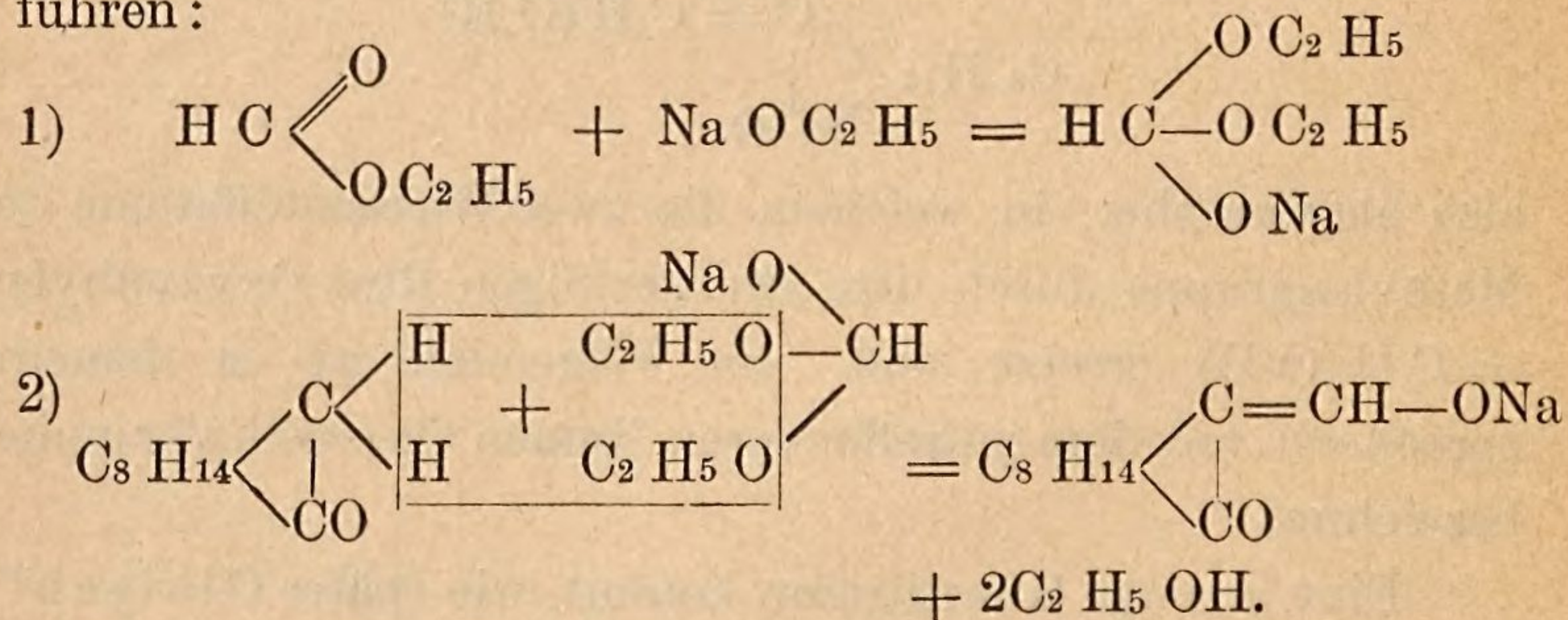
zu, welche theils von ihm und theils von Wislicenus*) durch Einwirkung des Ameisenäthers auf Ketone und Säureäther dargestellt worden sind.

Meine Untersuchungen bestätigen diese Auffassung des Oxymethylencamphers vollkommen und fügen der Kenntniss dieser am leichtesten zugänglichen von den Oxymethylenverbindungen Manches neue hinzu.

Zunächst wurde bei der Darstellung des Körpers eine Beobachtung gemacht, welche einiges Interesse verdient. Claisen**) erklärt bekanntlich den Process der Acetessigaetherbildung und ähnliche Vorgänge durch die Annahme, dass sich zuerst Natriumaethylat bildet, welches sich dann an den einwirkenden Säureaether zu einem additionellen Produkte anlagert.



Diese Erklärung, auf die Kondensation des Camphers mit Ameisenaether angewandt, würde zu folgendem Schema führen:

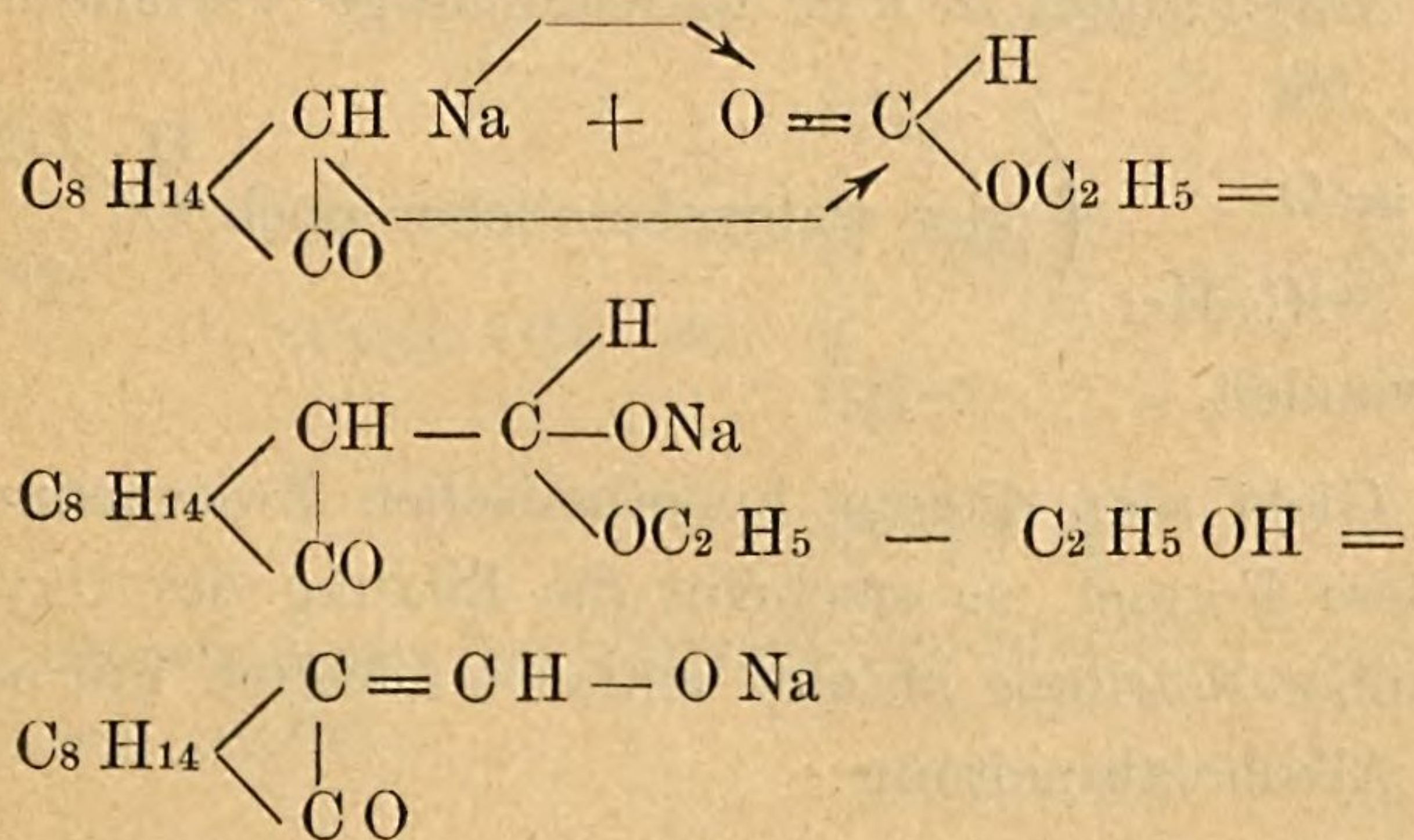


Die Bedingungen, unter denen die Bildung des Oxymethylencamphers erfolgt, scheinen nun dieser Annahme nicht

*) Berl. Berichte XX. 2931.

**) Berl. Berichte XX. 651.

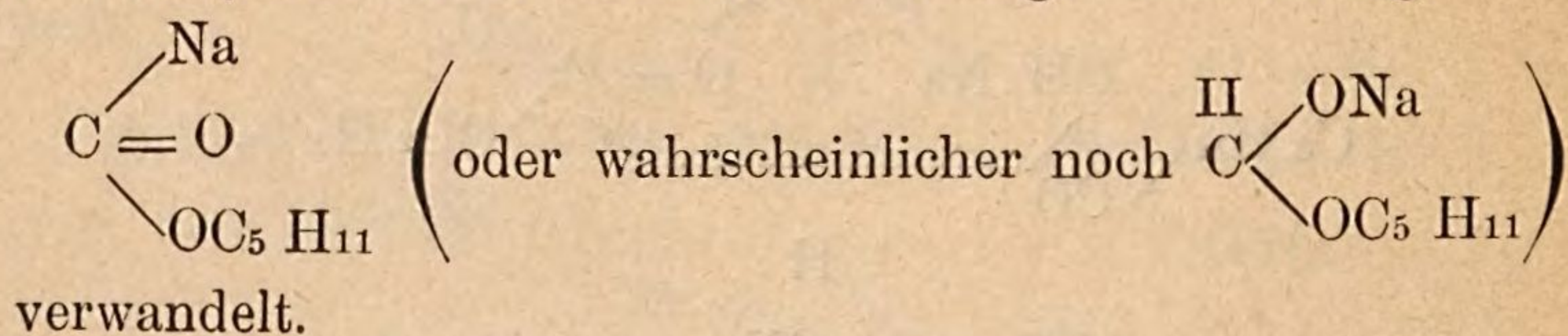
gerade günstig zu sein. Claisen und Bishop fanden, dass der Körper auch entsteht, wenn man sich durch Einwirkung des metallischen Natriums auf Campher zunächst ein Gemenge von Natriumcampher und Natriumborneolat bereitet und dann den Ameisenaether zufügt. Man konnte ja nun allerdings dem Natriumborneolat eine ähnliche Wirkungsweise bei der Kondensation zuschreiben, wie dem Natriumaethylat. Aber diese Annahme ist doch wohl kaum haltbar, nachdem Bishop und Claisen gezeigt haben, dass bei der Einwirkung von Natriumaethylat auf ein Gemisch von Campher und Ameisenaether keine Spur von Oxymethylencampher erzeugt wird, selbst dann nicht, wenn man die Einwirkung mit trockenem Natriumaethylat und in siedender Toluollösung vornimmt; es erfolgt bloss Zersetzung des Aethylformiats in Kohlenoxyd und Alkohol. Bei unbefangener Betrachtungsweise wird man daher viel eher der Ansicht den Vorzug geben, dass die Entstehung des Oxymethylencamphers auf einer Addition des Natriumcamphers an den Ameisenaether beruht, wie sie folgendes Schema darstellt:



Führt man aber diesen Vorgang auf die vorherige Bildung von Natriumcampher zurück, so ist schliesslich nicht einzusehen, warum man die Acetessigaetherbildung nicht

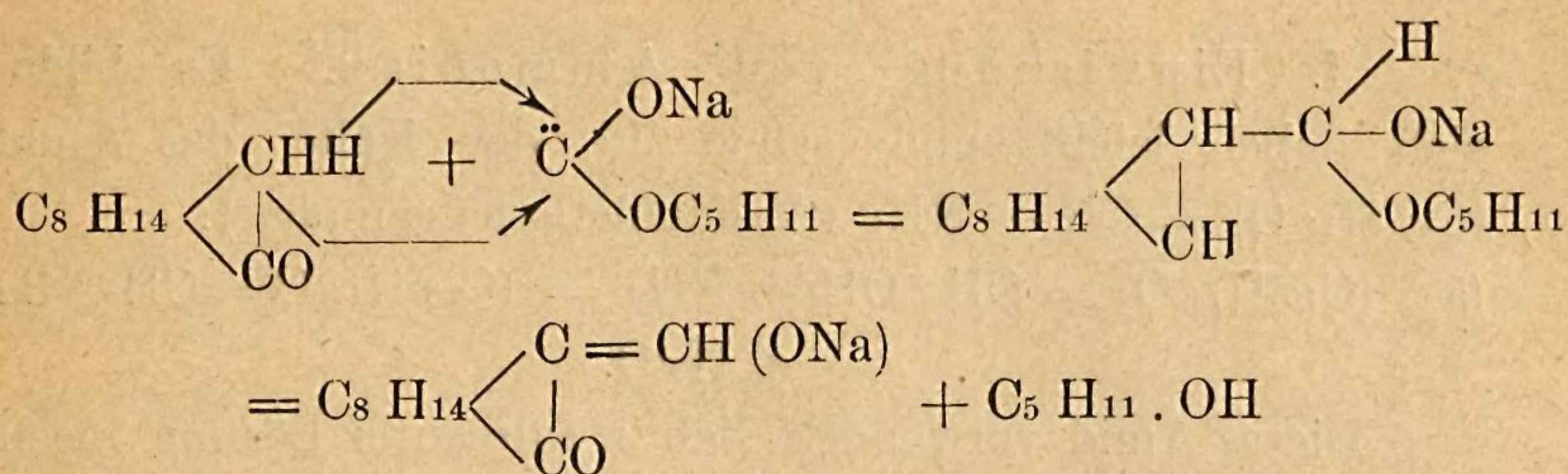
auch durch die vorherige Entstehung eines Natriumessig-
aethers $\text{C H}_2 (\text{Na}) - \text{C O O C}_2 \text{H}_5$ erklären soll.

Ein neues Licht, wie mir scheint, wird nun auf diese Vorgänge durch den folgenden Versuch geworfen, zu dessen Ausführung ich von Herrn Professor Claisen angeregt wurde. Amylformiat *) vermag in aetherischer Lösung erhebliche Quantitäten Natrium unter Wasserstoffentwicklung klar aufzulösen. Fügt man nun zu dieser bräunlich gefärbten Flüssigkeit Campher und lässt einige Zeit stehen, so kann durch Ausschütteln mit Wasser und Ansäuren dieses Auszugs Oxymethylencampher in ziemlicher Menge gewonnen werden. Es hat also und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, eine partielle Kondensation stattgefunden, die, wie gesagt, durch Natriumalkylate selbst in der Wärme nicht bewirkt werden kann. Auch die Bildung von Natriumcampher scheint mir in diesem Falle ausgeschlossen, da dieser nur mit metallischem Natrium, nicht aber mit Natriumalkylaten gebildet wird. Es bleibt also nur die Annahme, dass das Natrium das Amylformiat in eine natriumhaltige Verbindung



Giebt man diesem hypothetischen Zwischenprodukt die letztere Formel, so erscheint die Bildung des Oxymethylencampher-Natriums als eine einfache Addition mit nachfolgender Alkoholabspaltung:

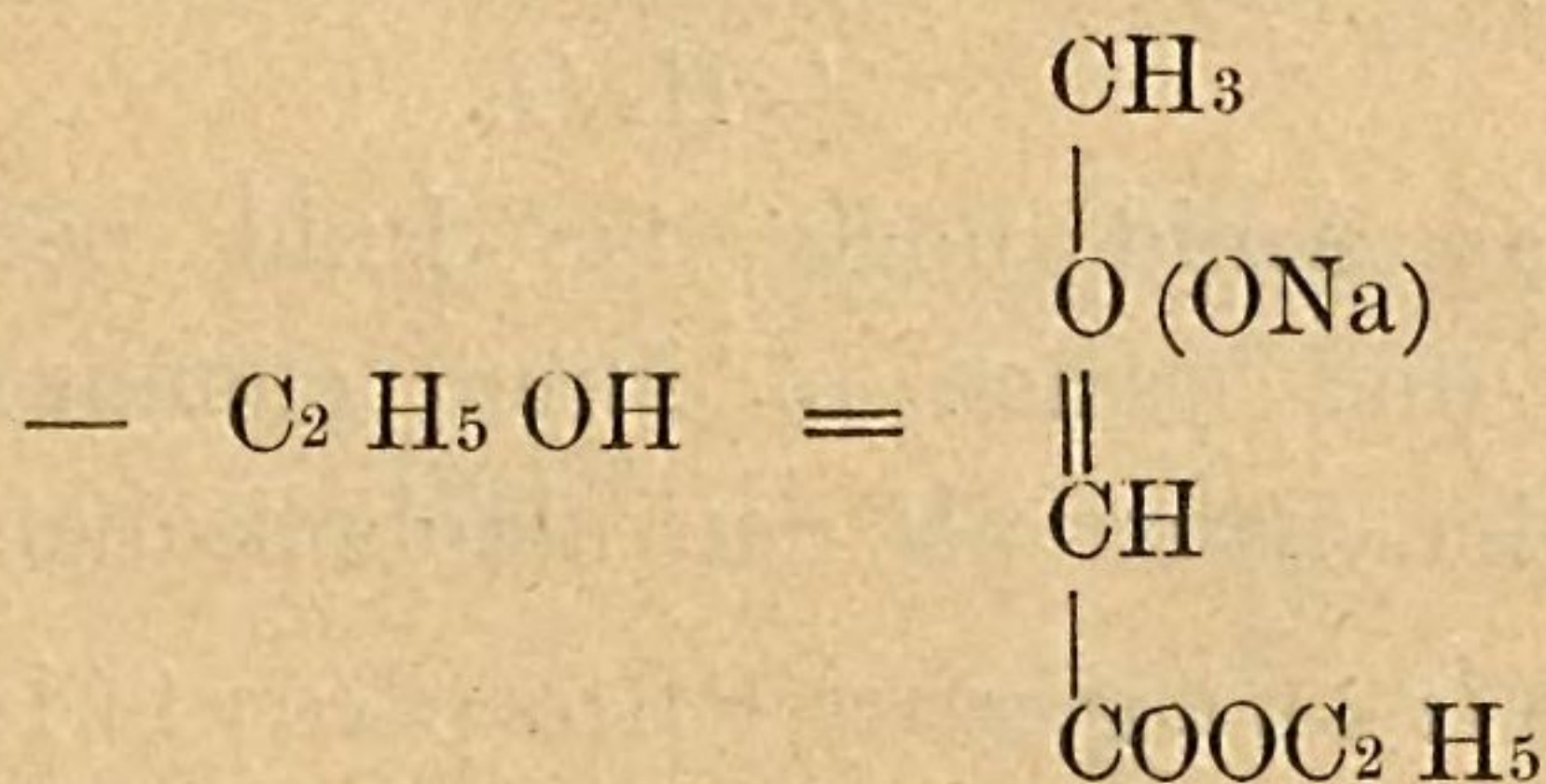
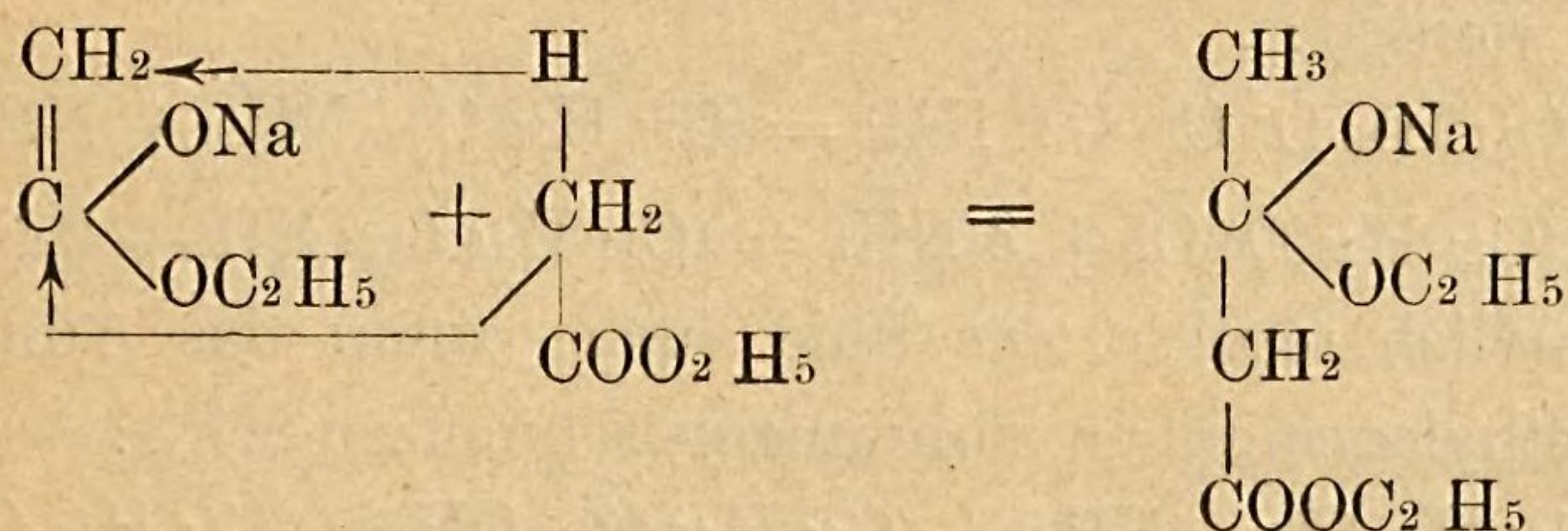
*) Aethylformat ist zu diesem Versuch weniger geeignet, weil bei der Einwirkung des Natriums das Ganze zu einem dicken Brei gesteht, der die weitere Auflösung des Metalls verhindert.



Man könnte geneigt sein, den Prozess der Acetessig-
aetherbildung auf ähnliche Vorgänge zurückzuführen; zu-

nächst könnte sich bilden $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{ONa} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC}_2 \text{H}_5 \end{array} \end{array}$ und an dieses würde

sich dann additionell ein zweites Molekül Essigaether an-
lagern:

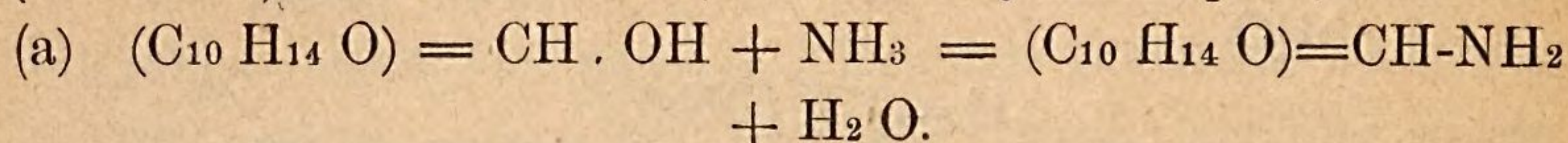


Von Umsetzungen des Oxymethylencamphers*) habe ich
die folgenden studirt:

*) Dem Oxymethylencampher gebe ich im Folgenden statt

$\text{C}_8 \text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C} = \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ die abgekürzte Formel $(\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{O}) = \text{CH} (\text{OH})$ resp. die
noch einfachere $(\text{C}_{11} \text{H}_{15} \text{O}) \cdot \text{OH}$.

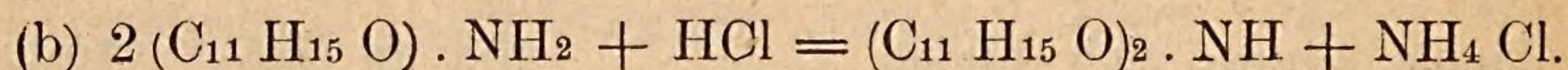
I. Einwirkung von Ammoniak. Es bildet sich dabei leicht und schon in der Kälte das Amid $(C_{10} H_{14} O) = CH - NH_2$ (Amidomethylenecampher):



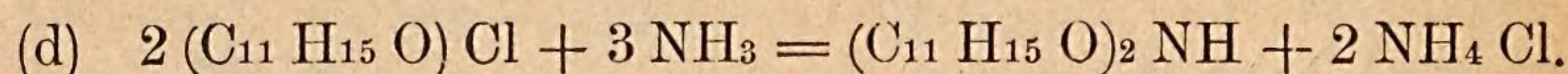
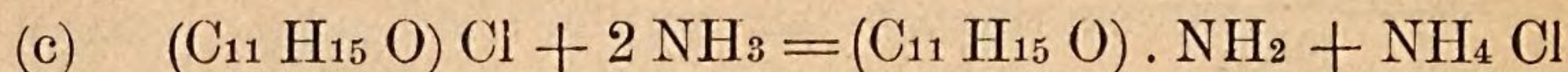
Dieses Amid verwandelt sich in salzsaurer Lösung rasch in das Imid

$$\begin{array}{c} (C_{10} H_{14} O) = CH \\ (C_{10} H_{14} O) = CH \end{array} \rangle NH \text{ (Imidomethylenecampher)}$$

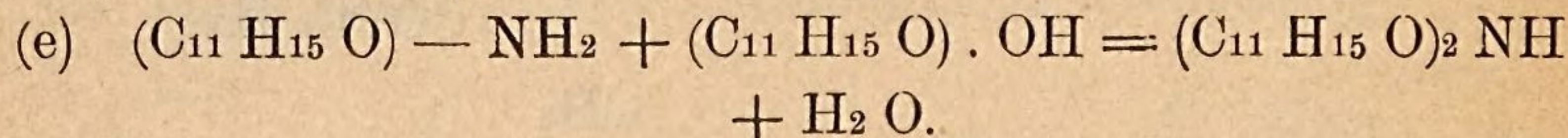
gemäss der Gleichung:



Beide Körper können auch aus dem nachher zu erwähnenden Chlorid des Oxymethylenecamphers $(C_{11} H_{15} O) Cl$ durch Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak erhalten werden:

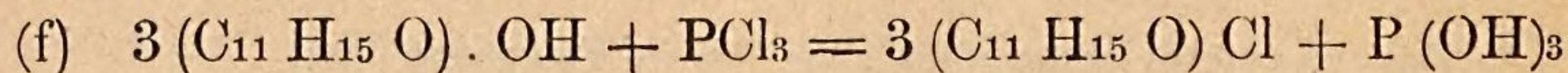


Endlich resultirt das Imid auch, wenn das Amid mit Oxymethylenecampher zusammengeschmolzen wird:



Weder das Amid noch das Imid besitzen basische Eigenschaften und stehen in ihrem chemischen Charakter den Säureamiden näher als den alkoholischen Aminen.

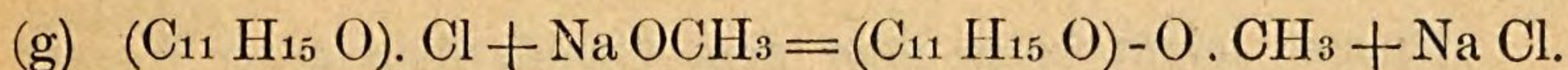
II. Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphortribromid. Sie führen den Oxymethylenecampher in sein Chlorid $(C_{10} H_{14} O) = CH Cl$ resp. sein Bromid $(C_{10} H_{14} O) = CH Br$ über:



Als Nebenprodukt entsteht ein saurer Phosphorigsäureaether des Oxymethylenecamphers, $(C_{11} H_{15} O) - O - P (OH)_2$.

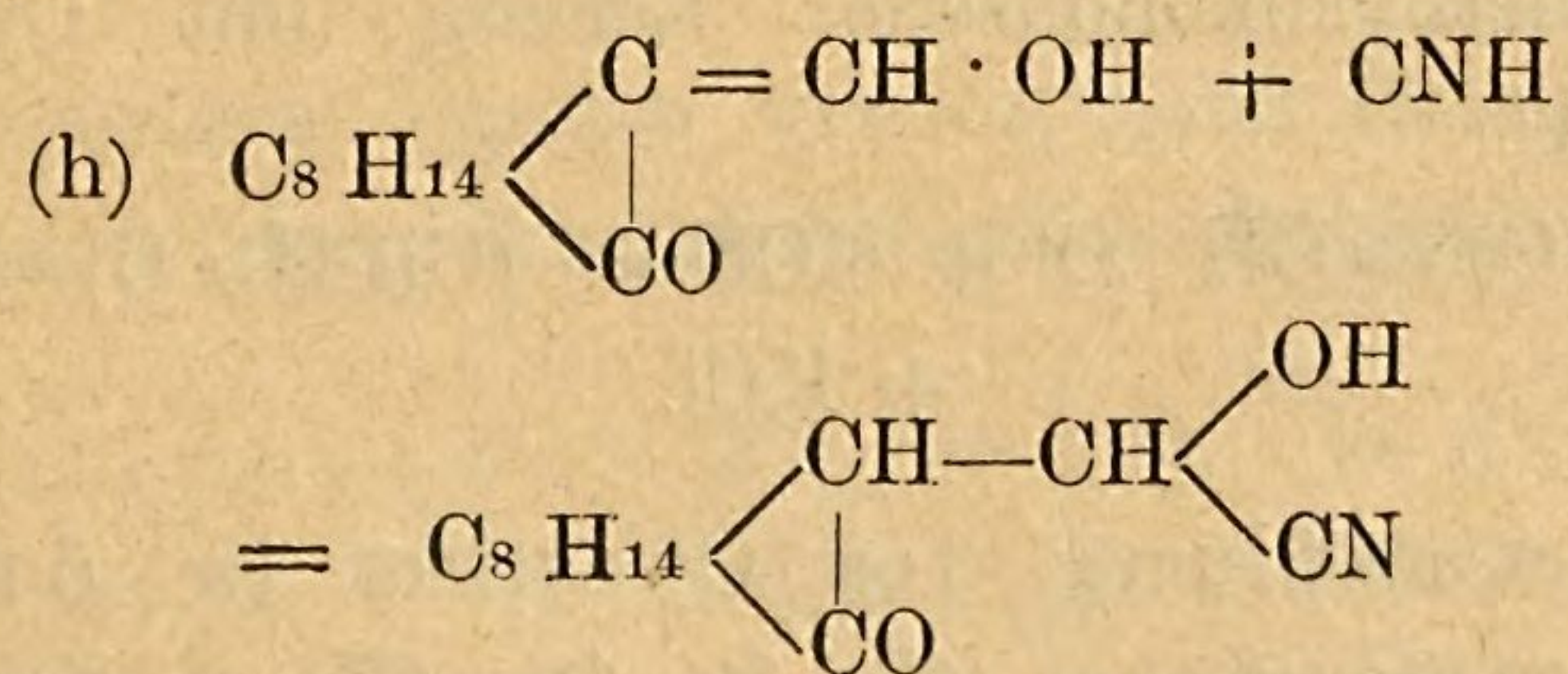
Das Chlorid und Bromid (Chlor- resp. Brommethylen-

campher) sind unzersetzt siedende, niedrig schmelzende Körper, welche ihr Halogenatom leicht gegen andere Reste austauschen. Die Einwirkung des Ammoniaks ist schon erwähnt. Mit Anilin wurde das bereits von Claisen und Bishop auf andere Weise erhaltene Anilid $(C_{11}H_{15}O)-NH \cdot C_6H_5$, mit Paratoluidin das noch nicht beschriebene Paratoluidid $(C_{11}H_{15}O)-NH-C_6H_4-CH_3$ (p) dargestellt. Cyankalium wirkt ein unter Bildung des später zu erwähnenden Cyanids $(C_{11}H_{15}O)CN$. Mit Natriummethylat erfolgt Umsetzung nach der Gleichung:



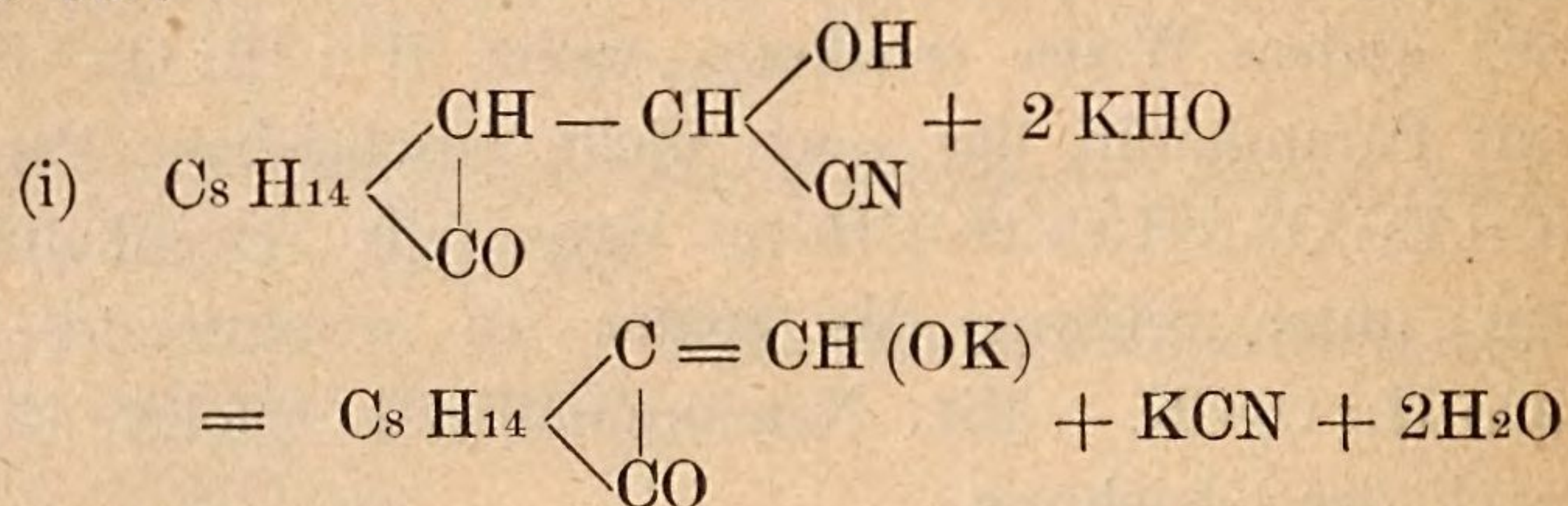
Das so resultirende Methylderivat des Oxymethylencamphers ist identisch mit demjenigen, welches Claisen und Bishop aus Natrium-Oxymethylencampher und Jodmethyl erhielten und damit ist der unanfechtbare Beweis geliefert, dass bei dieser letzteren Reaction das Methyl und überhaupt die Alkyle nicht an den Kohlenstoff, sondern an den Sauerstoff treten.

III. Einwirkung von Blausäure auf Oxymethylencampher. Beide Körper vereinigen sich additionell zu einem Cyanhydrin:

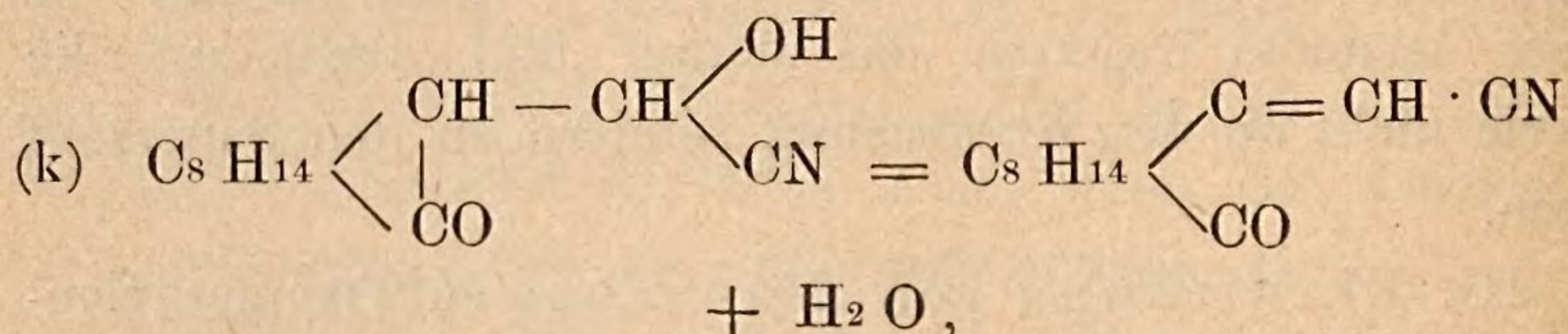


Hier tritt also der von Claisen und Bishop schon vermuthete Fall ein, „dass der Oxymethylencampher, wenn auch an sich kein Aldehyd, sondern ein Vinylalkohol, sich durch Addition von Wasser zu einem Aldehyd oder Derivaten eines solchen ergänzen kann“.

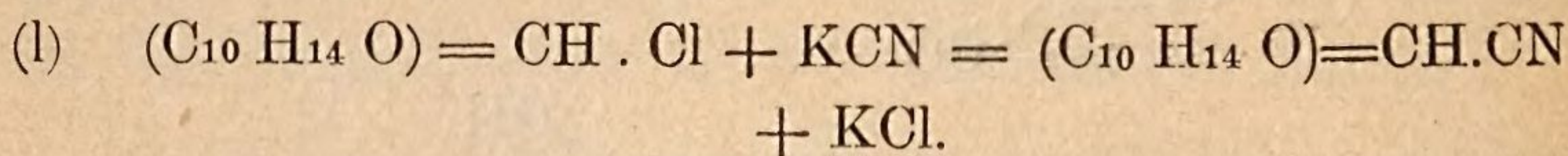
Das Cyanhydrin hat saure Eigenschaften; es löst sich in der Kälte in verdünnten Alkalien, beim Erhitzen dieser Lösung aber tritt Spaltung in Oxymethylenecampher und Blausäure ein:



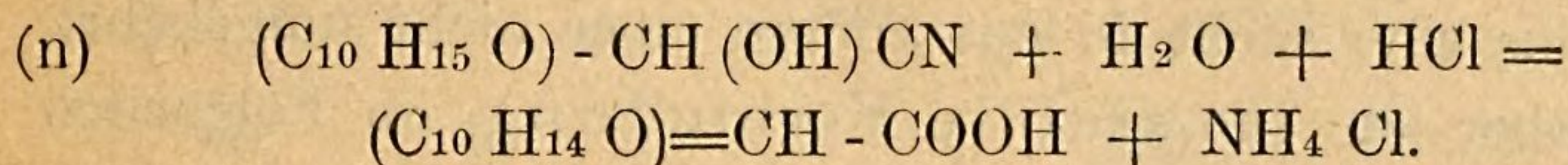
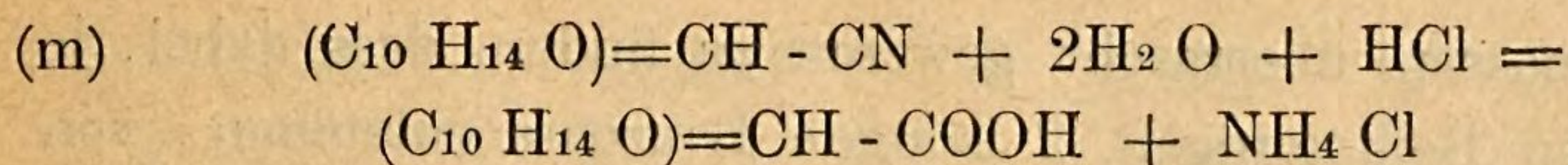
Ebenso leicht kann aber dem Cyanhydrin auch Wasser entzogen werden (z. B. durch Erwärmen in Eisessiglösung oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid) und man erhält dann das neutrale, in Alkalien nicht mehr lösliche Cyanid ($\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{O} = \text{CHCN}$ (Cyanmethylenecampher):



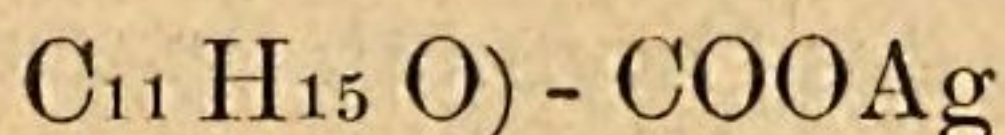
Derselbe Körper entsteht auch aus dem Chlorid, wenn dieses in methylalkoholischer Lösung mit Cyankalium erwärmt wird:



IV. Umwandlung des Cyanids in die zugehörige Carbonsäure ($\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{O} = \text{CH} - \text{COOH}$) wurde erzielt durch Erhitzen mit Salzsäure in eisessigsaurer Lösung; statt des Cyanids kann auch das Cyanhydrin verwandt werden, da dieses (oder vielleicht auch die zunächst entstehende Hydroxysäure) unter den Bedingungen der Reaction Wasser abspaltet:



Aus der Säure wurde dann noch das Silbersalz



und der Methyläther $(C_{11} H_{15} O) - COOCH_3$ dargestellt.

Der naheliegende Gedanke, aus der Carbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure den Methylenecampher darzustellen:

$(C_{10} H_{14} O)=CH - COOH = (C_{10} H_{14} O)=CH_2 + CO_2$,
hat sich bisher nicht verwirklichen lassen. Die Säure destillirt beim Erhitzen unzersetzt über. Durch Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kalkhydrat wurde ein Destillat von vaselinartiger Konsistenz gewonnen, das beim Stehen zu einer stark campherartig riechenden Masse erstarrte. Dieses Produkt besass den Siedepunkt des Camphers (209—212°), schmolz aber niedriger, bei circa 135—140°. Bei der kleinen Menge konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob hier bloss unreiner Campher oder das gesuchte Methylderivat vorlag.

Die Versuche darüber werden, nach Darstellung reinen Materials von Herrn Professor Claisen fortgeführt werden.

V. Benz o a t d e s O x y m e t h y l e n c a m p h e r s
 $(C_{10} H_{14} O)=CH - O - (C_7 H_5 O)$. Der leichte Ersatz des Hydroxylwasserstoffs im Oxymethylenecampher durch Säureradicale ist schon von Claisen und Bishop nachgewiesen worden; durch blosses Kochen mit Essigsäureanhydrid konnten sie das Ausgangsprodukt in das Acetat $(C_{10} H_{14} O) = CH-O-(CO \cdot CH_3)$ überführen. Ich habe mich mit der Einwirkung des Benzoylchlorids beschäftigt und bin

einigermassen überrascht gewesen zu finden, dass dabei, je nach den Bedingungen, 2 isomere Benzoate entstehen, von denen das eine leicht in das andere (aber nicht umgekehrt) überführbar ist. Die stabile Verbindung, im Folgenden α -Benzoat genannt, entsteht

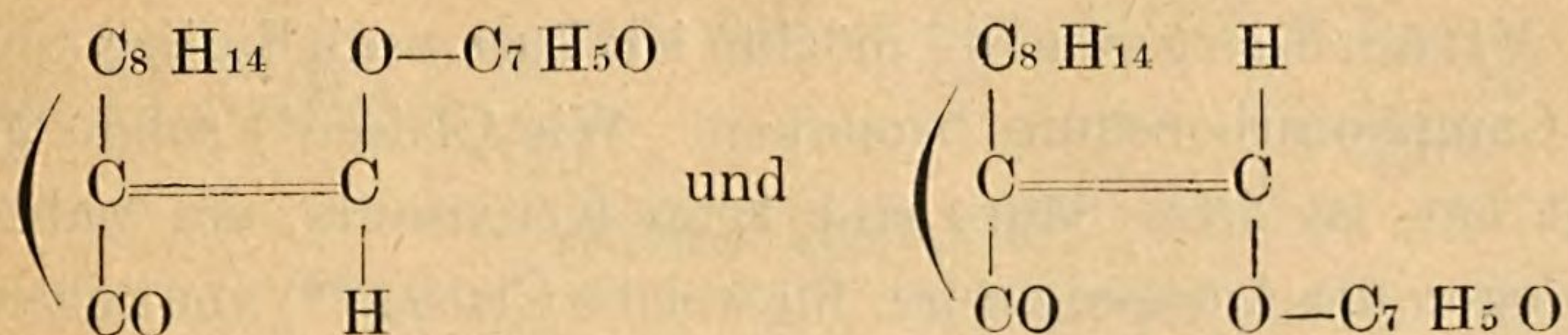
1. durch Erhitzen des Oxymethylencamphers mit Benzoylchlorid auf höhere Temperatur;

2. durch Einwirkung von Benzoylchlorid bei mittlerer Temperatur auf das in Aether vertheilte Natriumsalz des Oxymethylencamphers;

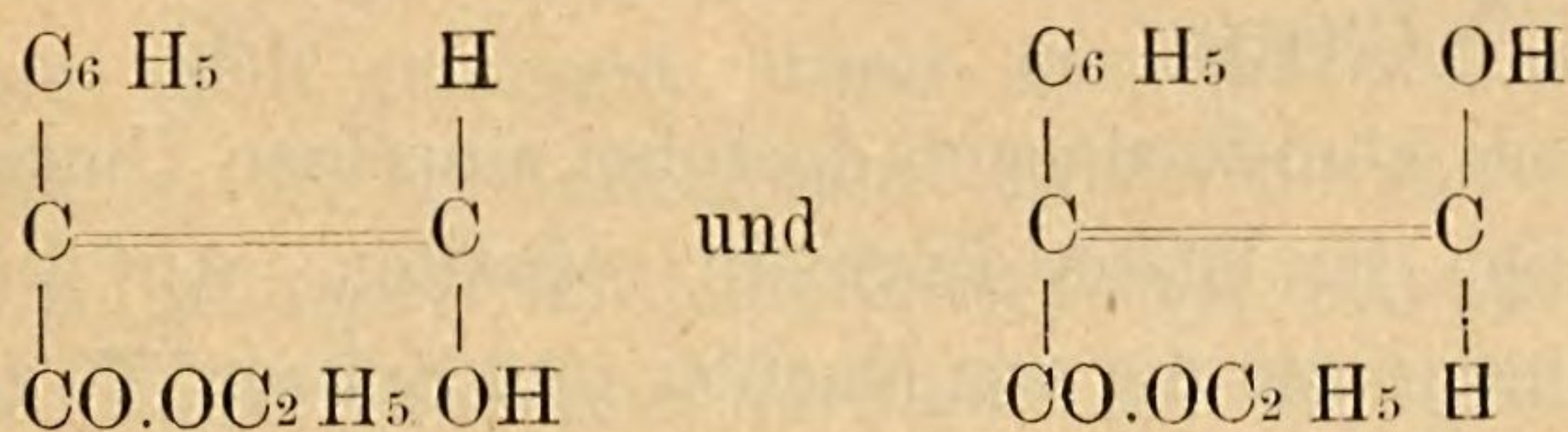
3. unter den Bedingungen der Schotten-Baumann'schen Reaction, also beim Schütteln einer Lösung des Oxymethylencamphers in überschüssiger, ziemlich verdünnter, wässriger Natronlauge mit Benzoylchlorid.

Die labile Verbindung (β -Benzoat) habe ich nur auf einem Wege erhalten können, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Aether verteilte Natriumsalz des Oxymethylencamphers bei sehr niedriger Temperatur (-20 bis -15°). Diese β -Verbindung kann auf verschiedene Weise (durch Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Methylalkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure) leicht in das α -Benzoat verwandelt werden; ich glaube daher, dass sie primär auch bei den oben erwähnten Darstellungsarten dieses letzteren Körpers entsteht, aber schon unter den Bedingungen der Reaction in das beständige Isomere übergeht.

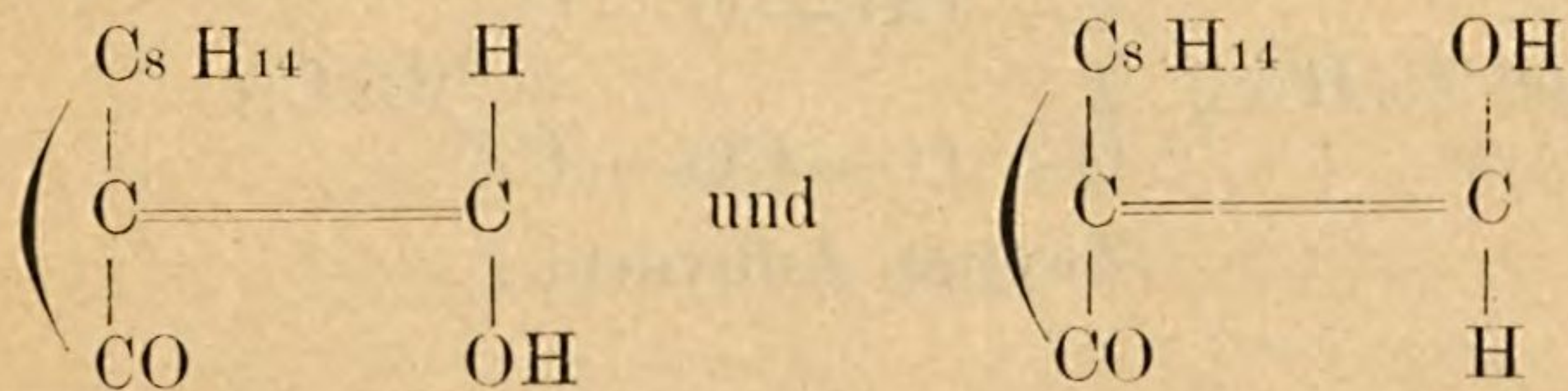
Meiner Ansicht nach dürfte die Verschiedenheit der beiden Benzoate wohl auf stereochemische Verhältnisse zurückzuführen sein, wie sie in den Formeln



ihren Ausdruck finden. Die Oxymethylengruppe $= (\text{CH})''' - \text{OH}$ entspricht ja in der Konstitution der Oximidogruppe $= \text{N}''' - \text{OH}$; es kann also nicht überraschen, wenn bei den Oxymethylenkörpern ähnliche Isomeren auftreten wie bei den Oximidverbindungen. Vielleicht erklärt sich die von Wislicenus*) beobachtete Bildung zweier isomerer „Formyl“-Phenylessigaether in entsprechender Weise durch die Formeln:



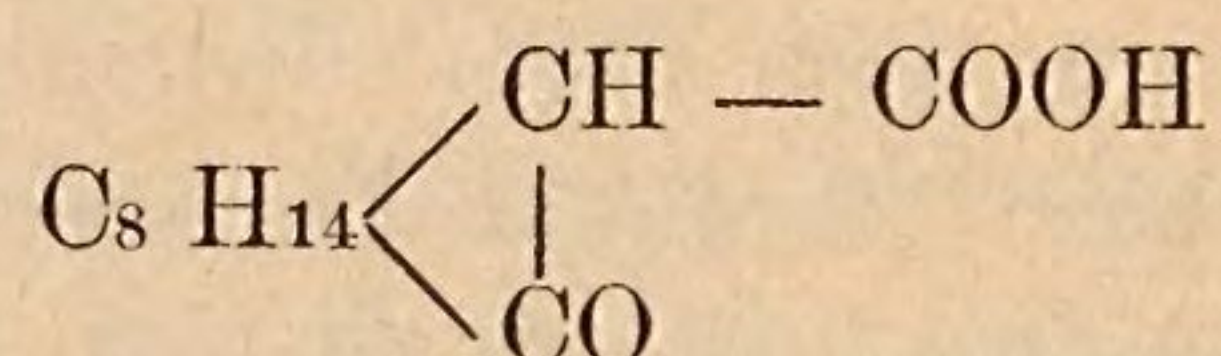
Keinesfalls dürfte eine Verschiedenheit der beiden Benzooate in der Weise anzunehmen sein, dass das eine sich vom Rechts- und das andere sich vom Linkscampher ableitet. Dagegen spricht schon, dass beide rechtsdrehend sind (und zwar beide in viel stärkerem Masse als der Rechtscampher selbst). Vollständig widerlegt wird diese Ansicht aber durch die Thatsache, dass beide bei der Verseifung denselben Oxymethylencampher geben. Es scheint also, dass von den beiden theoretisch denkbaren Formen des letzteren



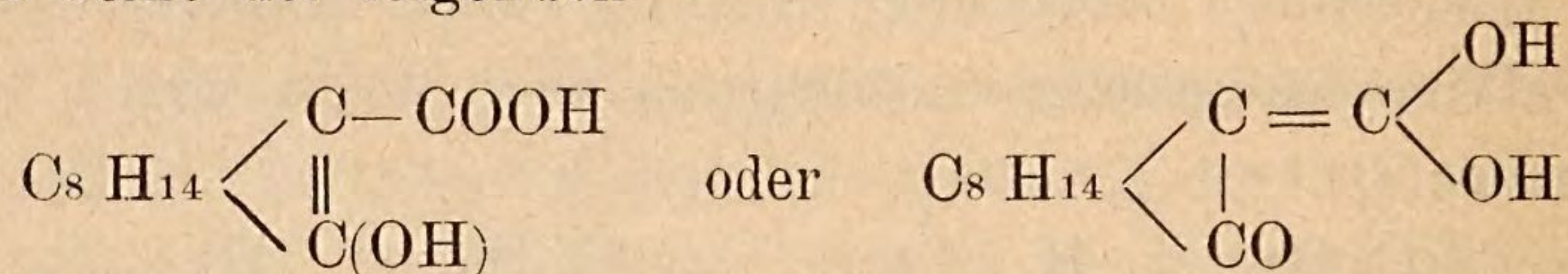
nur eine beständig ist.

*) Berl. Berichte XX, 2931.

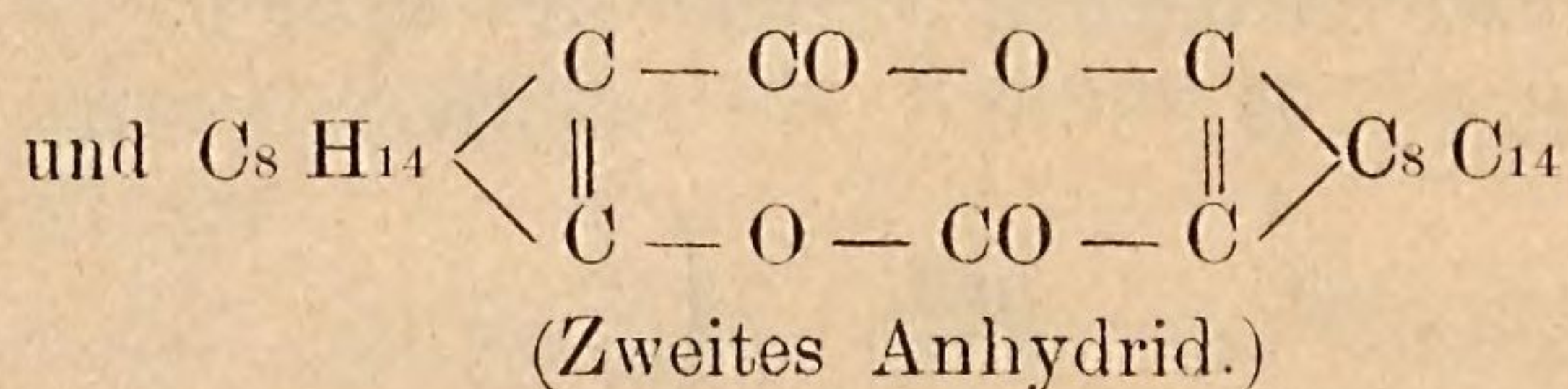
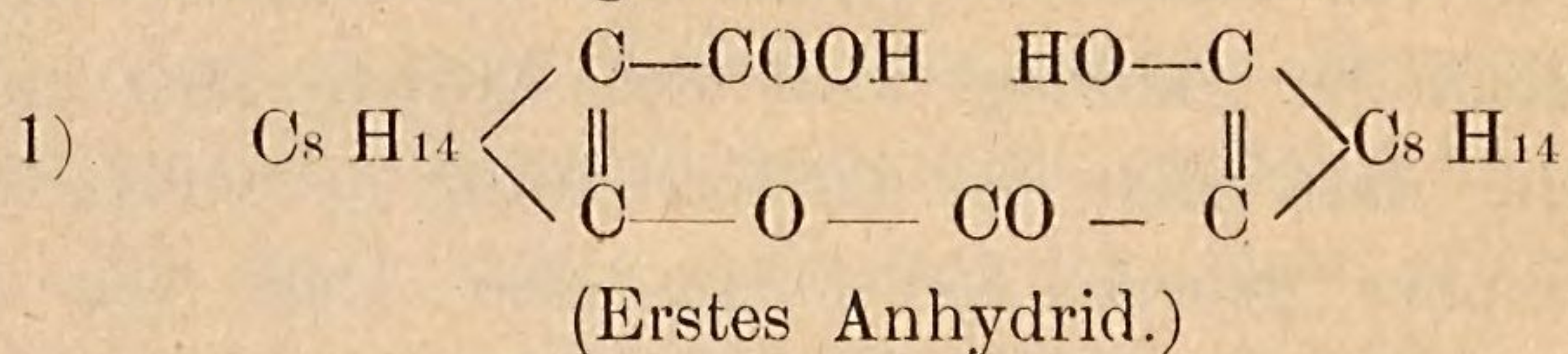
VI) A n h a n g s w e i s e möchte ich kurz noch Einiges über die Camphocarbonsäure bemerken. Wie Claisen*) schon gezeigt hat, ist diese Säure eine ächte Ketonsäure, ein wahres Analogon der Acetessigsäure, für welche Claisen**) vor kurzem ebenfalls die Formel $C H_3 - C O - C H_2 - C O O H$ sicher begründet hat. Wenn nun auch der Campho-carbonsäure die Formel



und keine der folgenden



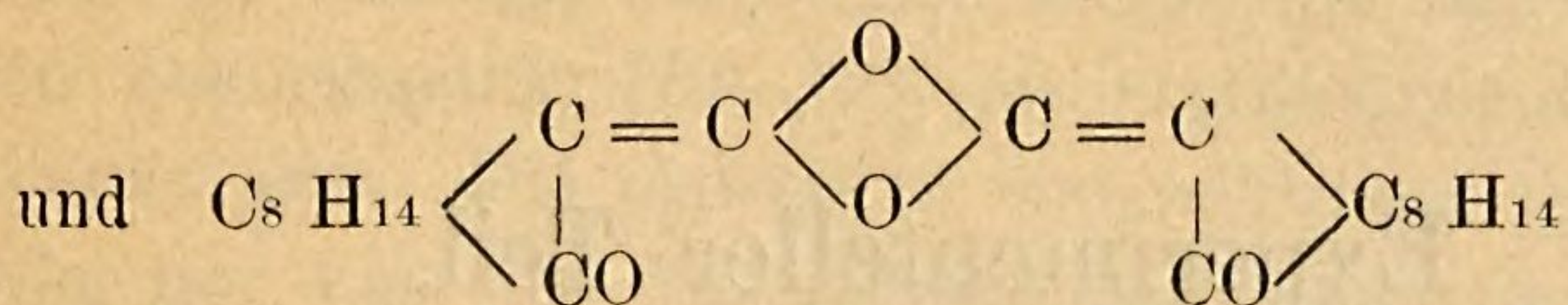
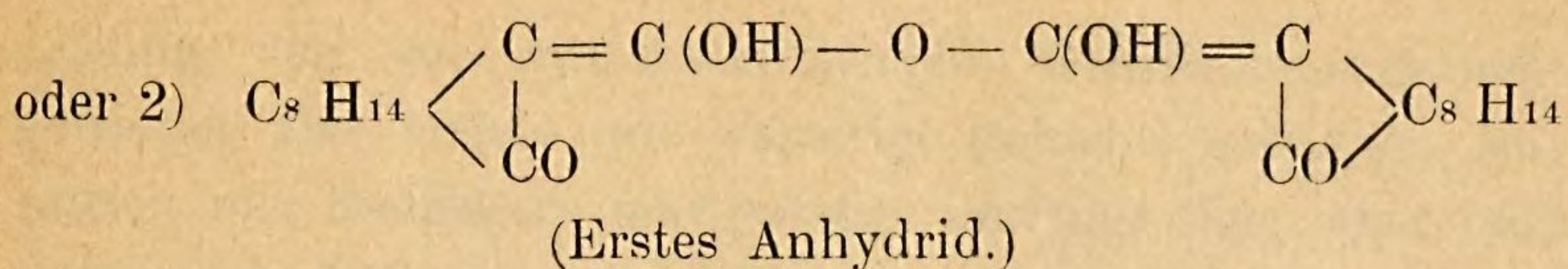
zukommt, so könnte sie sich doch bei einzelnen Umsetzungen gemäss einer der letzten Formeln verhalten. Auf diese Möglichkeit scheint nun die von Kachler und Spitzer***) gemachte interessante Beobachtung hinzuweisen, dass die Camphocarbonsäure bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid resp. mit Acetylchlorid zwei Anhydride gibt, das eine von der Zusammensetzung $C_{22} H_{30} O_5$, das andere $C_{22} H_{28} O_4$. Man könnte dafür folgende Formeln aufstellen:



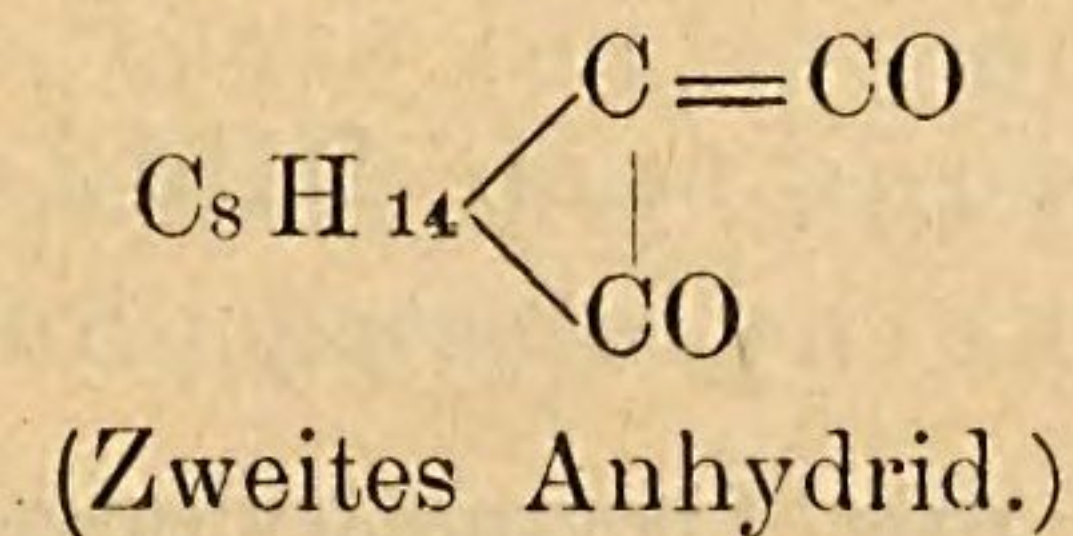
*) Academieberichte S. 456.

**) Berl. Berichte XXV, 1779.

***) Wiener Monatshefte, Bd. 2, S. 243.



oder auch die halbirte Formel:



Leider ist der Körper ziemlich indifferenter Art und es ist mir nicht gelungen, durch das Studium seiner Umsetzungen zu einer bestimmten Ansicht von seiner Konstitution zu gelangen. Ich habe mich damit begnügen müssen, für das zweite Anhydrid nochmals mit Sicherheit die von Kachler und Spitzer angenommene Formel zu beweisen. Nach den obigen Darlegungen hätte der Körper wohl auch die halbirte Formel $\text{C}_{11} \text{H}_{14} \text{O}_2$ haben können; es ist dies aber nicht der Fall, denn die Bestimmung des Molekulargewichts nach dem Raoult'schen Verfahren hat die von Kachler und Spitzer angenommene verdoppelte Formel durchaus bestätigt.

Experimenteller Teil.

I. Zur Darstellung resp. Bildungsweise des Oxymethylencamphers.

Die Darstellung des Oxymethylencamphers wurde in der von Bishop*) angegebenen Weise ausgeführt und entsprach die Ausbeute ziemlich annähernd der von Bishop erwähnten: sie betrug in der Regel 40—50 Procent vom Gewichte des angewandten Camphers.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bildet sich Oxymethylencampher auch, wenn man das Natrium zunächst in einer aetherischen Lösung von Amylformiat auflöst und dann nachträglich den Campher zufügt. Dieser Versuch wurde unter folgenden Bedingungen gemacht:

100 gr. absoluter Aether wurden mit 6 gr. drahtförmigem Natrium und darauf mit 30 gr. Amylformiat versetzt, während die Mischung durch Eiswasser äusserlich abgekühlt wurde.

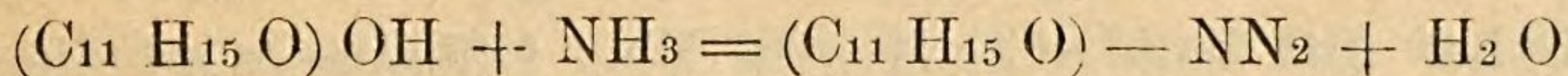
Das Natrium war nach kurzer Zeit verschwunden und die Flüssigkeit hatte eine braunrothe Farbe angenommen. Um sicher zu sein, dass keine Natriumstückchen mehr vorhanden waren, wurde die Lösung durch ein Leinwandfilter durchgesaugt. Hierauf fügte ich eine Lösung von 40 gr. Campher in 60 c. c. Aether zu und liess über Nacht stehen. Sodann wurde Wasser zugefügt und die alkalisch-wässrige

*) Inauguraldissertation, München 1890. Seite 17.

Lösung von der aufschwimmenden aetherischen Schicht getrennt. Die erstere (die wässrige Schicht) gab nach Ansäuern mit Essigsäure eine mässige, anfangs ölige, aber bald erstarrende Fällung, welche sich durch ihre Reactionen und ihren Schmelzpunkt (70—72°) als Oxymethylencampher zu erkennen gab. Die Ausbeute war allerdings gering und betrug nur 4 gr. aus den angewandten 40 gr. Campher.

II. Ammoniak-Derivate des Oxymethylencamphers: Amidomethylencampher und Imidomethylencampher.

I. Amidomethylencampher ($C_{10}H_{14}O$) = CH — NH₂. Diese Verbindung kann leicht durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Oxymethylencampher erhalten werden:



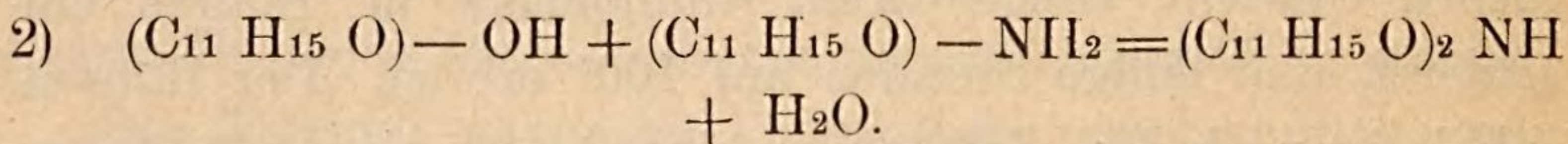
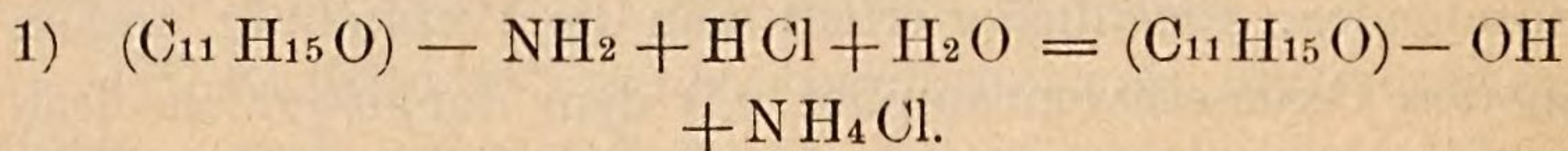
Sie bildet sich schon, wenn man die Lösung des Oxymethylencamphers in concentrirtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt; die anfangs klare Flüssigkeit beginnt sich bald zu trüben und das Amid krystallinisch abzuscheiden. Reichlicher erhält man die Verbindung, indem man den Oxymethylencampher mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht concentrirten Ammoniaks in Röhren einschliesst und einige Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt ist nach dem Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt, welche man nach dem Verdünnen mit Wasser absaugt, trocknet und durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Ligroin reinigt.

0,3301 gr. Substanz gaben 23,1 c. c. Stickstoff bei 18° und 740 m. m. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{15}O)NN_2$
N	7,85 %	7,82 %

Das Amid krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen, schmilzt bei 154—155° und ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aethyl- und Methylalkohol, kaum löslich in niedrigsiedendem Ligroin. Von siedendem Wasser wird es ziemlich reichlich gelöst und beim Erkalten in Blättchen abgeschieden. In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine dunkelbraungrüne Färbung, welche, in Folge einer Rückspaltung des Amids durch die Salzsäure in Oxymethylenecampher und Salmiak, nach einigem Stehen in dunkelviolettt übergeht; sehr rasch findet diese Farbenänderung beim Kochen statt.

Mit verdünnter Salzsäure übergossen, löst sich das Amid im ersten Moment klar auf, doch fast sofort trübt sich die Flüssigkeit milchig und scheidet nach kurzem Stehen einen weissen Niederschlag ab, ein Gemenge von Oxymethylenecampher und Imid $(C_{11} H_{15} O)_2 NN$. Offenbar wird die Verbindung zunächst in Salmiak und Oxymethylenecampher gespalten und der letztere vereinigt sich (wohl auch unter dem Einflusse der Salzsäure) mit noch vorhandenem Amid zu dem Imid:



Das Amid ist (im Gegensatz zum Oxymethylenecampher) nicht unzersetzt destillirbar; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht massenhaft Ammoniak, wohl auch unter Bildung des Imids. Letzteres kann auch leicht durch kurzes Zusammenschmelzen des Amids mit Oxymethylenecampher erhalten werden (vergleiche unten).

Ausser der obigen für die Darstellung des Amids geeig-

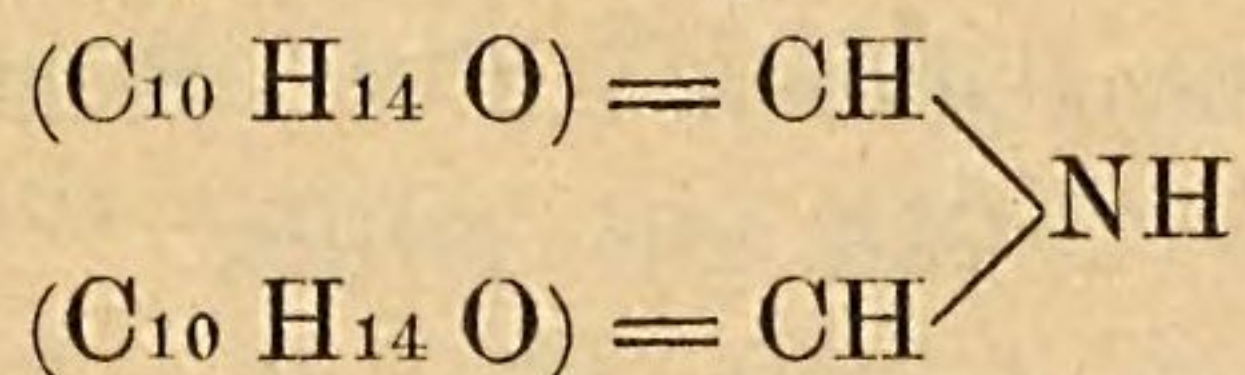
netsten Bildungsweise seien noch die folgenden erwähnt. Leicht und glatt bildet es sich, wenn das im Folgenden beschriebene Chlorid $(C_{10} H_{14} O) = CHCl$ mit überschüssigem methylalkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren einige Zeit auf 100° erhitzt wird. Ferner erhielt man die Verbindung, als man das Hydrocyanid des Oxymethylen-

camphers $(C_{10} H_{14} O) - CH \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow CN \end{matrix}$ in ammoniakalischer Lös-

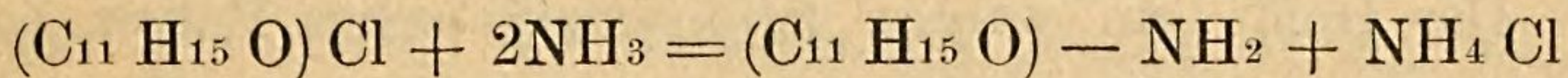
ung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess; es schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher nicht, wie ich anfänglich vermuthete, aus dem Amidocyanid

$(C_{10} H_{14} O) - CH \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow CN \end{matrix}$ sondern aus dem oben beschriebenen Amid bestand. Ausser dem Ersatz des Hydroxyls durch den Amidorest hatte also noch Abspaltung von Blausäure stattgefunden.

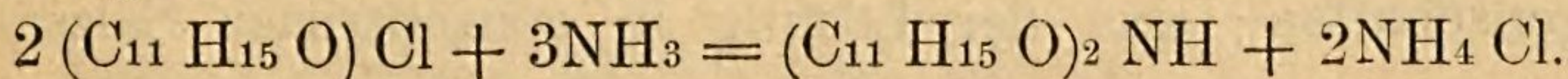
2) Imidomethylencampher



Das Chlorid des Oxymethylencamphers setzt sich mit methylalkoholischem Ammoniak, je nach der Menge des letzteren, in folgender Weise um. Mit überschüssigem Ammoniak wird, wie schon erwähnt, nach der Gleichung

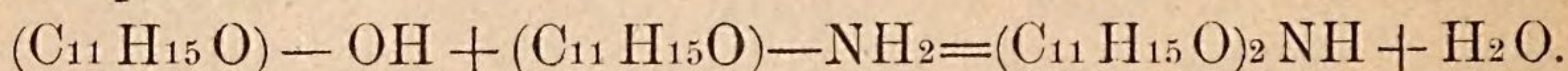


das Amid erzeugt. Erhitzt man dagegen das Chlorid mit einer geringeren Menge methylalkoholischen Ammoniaks (höchstens 3 Moleküle des letzteren auf 2 Moleküle des Chlorids) im geschlossenen Rohr auf 100° , so findet die Bildung des Imids statt:



Bequemer noch ist die Bereitung des Imids aus dem Amid nach einer der folgenden Methoden:

Entweder man löst letzteres in concentrirter wässriger Salzsäure und lässt die anfangs klare, aber rasch sich trübende Flüssigkeit stehen, bis keine Vermehrung des Niederschlags mehr erfolgt, oder man stellt sich das Imid dar durch Zusammenschmelzen des Amids mit Oxymethylencampher:



Im Oelbade erhitzt kommt die Mischung bei etwa 80—100° ins Schmelzen, wird dann wieder fest und schmilzt zum zweiten Male bei 200—210°. In beiden Fällen entfernt man noch vorhandenen Oxymethylencampher durch Waschen mit verdünntem Alkali, trocknet das Produkt und reinigt es durch Lösen in wenig Chloroform und Wiederausfällen mit Ligroin.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1347 gr Substanz gaben 0,3822 gr CO₂ und 0,1106 gr H₂O;
2. 0,2486 gr Substanz gaben 9,2 c.c. Stickstoff bei 17° und 754 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₁ H ₁₅ O) ₂ NH
C	77,38%	77,42%
H	9,12%	9,09%
N	4,25%	4,11%

Das Imid, ein weisses feinkrystallinisches Pulver oder bei langsamer Ausscheidung kleine würfelförmige Krystalle, schmilzt bei 220—221°. Es ist löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig, Aethyl- und Methylalkohol, obwohl nicht so leicht wie das Amid; von Wasser wird es selbst beim Kochen nur spärlich gelöst. Es besitzt keine basischen Eigenschaften; aus der Lösung in concentrirter Salzsäure

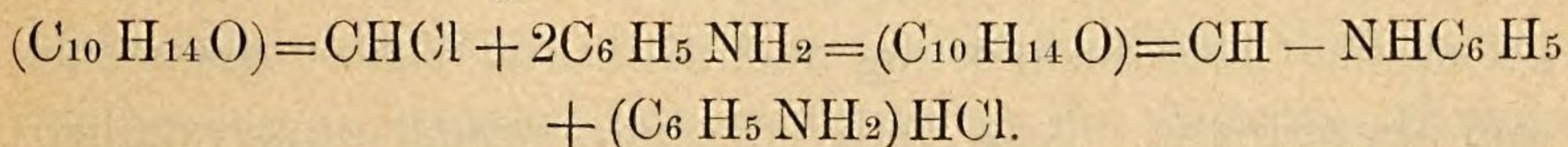
wird es durch Wasserzusatz wieder gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, auch nicht beim Erwärmen (Unterschied von dem Amid).

Anilid des Oxymethylencamphers.



Diese Verbindung ist schon von Bishop*) durch Einwirkung von Anilin auf Oxymethylencampher dargestellt worden. Bei wiederholter Darstellung fand ich, dass der Schmelzpunkt der Substanz nicht unerheblich höher liegt als Bishop angiebt. Der letztere reinigte das Anilid durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Ligroin und erhielt es so vom Schmelzpunkt 157—159°; ich krystallisirte mehrmals aus verdünntem Methylalkohol um und fand dann den Schmelzpunkt bei 168—170°.

Leicht kann das Anilid auch aus dem Chlorid des Oxymethylencamphers durch Erhitzen mit Anilin erhalten werden nach der Gleichung:



5 gr des Chlorids wurden mit 4,7 gr Anilin eine Stunde lang im Oelbade auf 180—185° erhitzt, wobei reichlich salzsaures Anilin aus der Mischung heraussublimirte. Die Masse erstarrte nach dem Erkalten zu einem kompakten Kuchen, welchen ich mit Aether und verdünnter Salzsäure behandelte, bis sich alles gelöst hatte. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether verdunstet. Den hinterbleibenden gelblichbraunen Rückstand krystallisirte ich einigemale aus verdünntem Methylalkohol um und gewann so das reine Anilid von dem oben angegebenen Schmelzpunkt 167—170°.

Das noch nicht bekannte

*) Inauguraldissertation, München 1890. Seite 29.

Para-Toluidid ($C_{10}H_{14}O$) = CH-NH — $C_6H_4-CH_3$ konnte gleichfalls nach den beiden angegebenen Methoden erhalten werden.

1. 4 gr. Oxymethylencampher wurden in 25 c. c. absolutem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,4 gr Paratoluidin in 50 prozentiger Essigsäure versetzt. Nach einer Viertelstunde schon hatte sich das Toluidid als krystallinische Masse abgeschieden; es wurde erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünntem Alkali ausgewaschen, hierauf getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Es bildet, je nachdem es sich rasch oder langsam aus der Lösung abscheidet, kleine Nadelchen oder lange dünne farblose Prismen von Schmelzpunkt $188-189^\circ$.

2. 4 gr Chlormethylencampher wurden mit 4 gr Paratoluidin (2 Mol.) im Oelbad zwanzig Minuten lang auf $195-200^\circ$ erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde durch Schütteln mit Chloroform und verdünnter Salzsäure gelöst, die Chloroformlösung nochmals mit Wasser gewaschen und abgedunstet. Aus Methylalkohol zweimal umkrystallisirt schmolz das Paratoluidid auch in diesem Falle bei $187-189^\circ$.

Die Analyse ergab Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel $C_{18}H_{23}NO$.

0,4160 gr Substanz gaben 20,9 c. c. Stickstoff bei 16° ; und 730 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{23}NO$
N	5,61%	5,20%.

Chlorid und Bromid des Oxymethylencamphers;
Chlormethylencampher ($C_{10}H_{14}O$) = CH Cl und
Brommethylencampher ($C_{10}H_{14}O$) = CH Br.

1) Chlorid ($C_{11}H_{15}O$) Cl. Zu gut getrocknetem und fein gepulvertem Oxymethylencampher (3 Mol.), welcher sich

in einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Kolben befand, liess ich die Hälfte des Gewichtes von Phosphortrichlorid (2 Mol.) allmählich zufließen. Erwärmung und lebhaftes Entweichen von Salzsäuredämpfen zeigte den sofortigen Eintritt der Reaction an, nach deren Ende noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Der Kolbeninhalt war dann in ein dickes, fast syrupartiges, schwachgelb gefärbtes Liquidum verwandelt, zu welchem nach dem Erkalten soviel wasser- und alkoholfreier Aether gefügt wurde, als erforderlich war, um (bei einigem Umschütteln) die Masse zu lösen. Hierauf gab ich Eisstücke zu, wusch einigemal mit Wasser und versetzte dann mit Sodalösung in solcher Menge, dass die untere wässrige Schicht auch nach kräftigem Schütteln deutlich alkalisch reagierte. Die abgehobene aetherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der ölige Rückstand im Vakuum fractionirt. Ziemlich die ganze Menge ging (unter 16 mm Druck) bei 119° über. Die Ausbeute liess zu wünschen, indem aus 100 gr Oxymethylencampher nur 60 gr des Chlorids erhalten wurden. Eine Chlorbestimmung zeigte, dass die erwartete Verbindung ($C_{11} H_{15} O$) Cl vorlag:

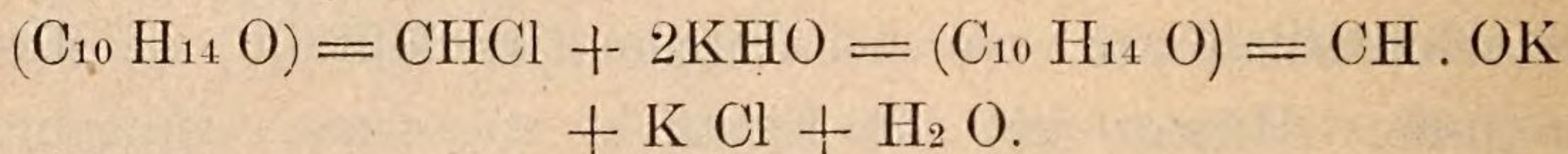
0,2710 gr Substanz gaben 0,1895 gr Ag Cl.

	Gefunden	Berechnet
Cl	17,32%	17,88%

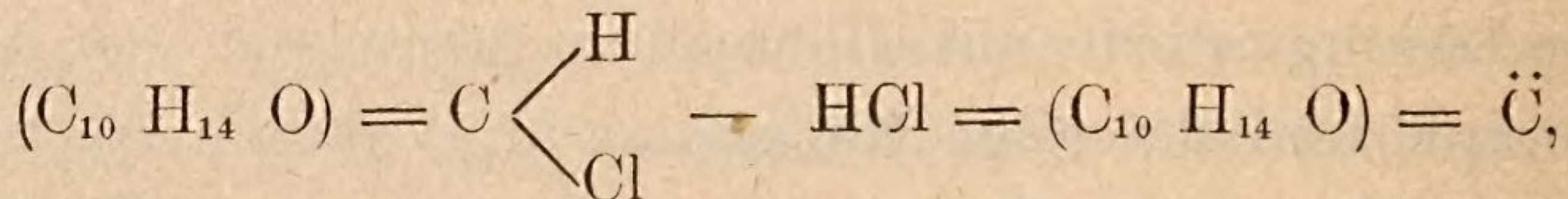
Das Chlorid ist ein farbloses Oel von schwachem angenehmen, etwas an Campher erinnerndem (nicht stechend säurechloridartigem) Geruch; sein spezifisches Gewicht bei 15° ist 1,09. Einige Grade unter 0° abgekühlt, erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche bei $11-12^{\circ}$ wieder schmilzt. Unter gewöhnlichem Druck siedet es fast unzer setzt bei $241-242^{\circ}$.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht

gefärbt, auch nicht beim Erwärmen. Gegen Wasser ist das Chlorid beständig, bei kurzem Kochen damit konnte keine Zersetzung in Salzsäure und Oxymethylencampher constatirt werden. Leicht dagegen lässt sich diese Spaltung durch concentrirtes alkoholisches Kali bewirken; beim Vermischen damit findet spontane Erwärmung und Abscheidung von Chlorkalium statt und nach kurzem Kochen enthält die Lösung reichliche Mengen von dem Kaliumsalz des Oxymethylencamphers:



Die Hoffnung, durch Einwirkung des alkoholischen Kalis eine Salzsäureabspaltung in dem Sinne zu erzielen, dass eine Verbindung mit zweiwerthigem Kohlenstoff entstände



hat sich bisher nicht verwirklichen lassen; doch sollen die hierauf bezüglichen Versuche fortgesetzt werden.

Mit Natriumalkylaten setzt sich das Chlorid zu denselben Alkylderivaten des Oxymethylencamphers um, welche aus dem Natriumsalz des letzteren durch Einwirkung von Alkyljodiden erzeugt werden. So wurde das Chlorid mit einer methylalkoholischen Natriummethylatlösung vermischt, wobei sofort Kochsalz ausfiel. Als nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad die alkalische Reaktion verschwunden war, wurde Wasser zugefügt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Dasselbe siedete, nach Verjagen des Aethers, constant bei 265—266° und schmolz, nachdem es durch Einstellen in Eiswasser zum Erstarren gebracht worden, bei 40°. Es war also identisch mit dem früher durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natrium-Oxymethylencampher dargestellten Körper.

Andere Umsetzungen des Chlorids, wie sein Verhalten gegen methylalkoholisches Ammoniak, gegen Anilin und Paratoluidin sind schon im Vorhergehenden erwähnt worden; die Einwirkung des Cyankaliums findet sich im Folgenden bei dem Cyanid beschrieben.

2) Bromid ($C_{11}H_{15}O$). Br.

Die Darstellung wurde genau so ausgeführt wie die des Chlorids, unter Anwendung von 3 Molekülen Oxymethylen-campher auf 2 Molecüle Phosphortribromid. Bei nachherigem Rektificiren im Vakuum siedete das ölige Produkt bei 158° (unter 40 mm Druck); später zeigte sich, dass die Verbindung auch unter gewöhnlichem Druck ohne namhafte Zersetzung destillirt werden kann und dann bei $260-261^{\circ}$ siedet. Die Ausbeute betrug 45 gr aus 100 gr des Ausgangsproduktes. Der Geruch des Körpers ist ähnlich dem des Chlorids, nur schwächer, aber auch nicht im mindesten stechend. Wenn völlig rein, erstarrt das Bromid bei Zimmer-Temperatur zu schönen langen Nadeln, welche bei $31-32^{\circ}$ schmelzen. In seinem chemischen Verhalten (gegen Eisenchlorid in alkoholischer Lösung, gegen alkoholisches Kali, gegen Ammoniak u. s. w.) entspricht das Bromid vollkommen dem Chlorid, nur dass es sich noch etwas leichter umsetzt als letzteres. Die Brombestimmung der Verbindung (nach Carius) ergab folgende Zahlen:

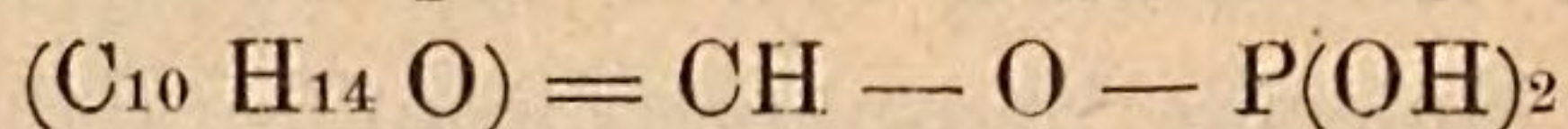
0,3208 gr Substanz gaben 0,2474 gr Ag Br.

	Gefunden	Berechnet
Br.	32,83%	32,92%

Beide Verbindungen, das Chlorid wie das Bromid, zeigen eine charakteristische Farbreaction, wenn man zu ihrer aetherischen oder Benzol-Lösung Natriumscheibchen zusetzt und einige Zeit stehen lässt. Das Natrium überzieht sich dann

mit einer röthlich-braunen Kruste, welche sich beim Umschütteln in dem Aether oder Benzol mit schöner Fuchsfärbung löst. Die Reaktion beruht wohl auf der Bildung eines gefärbten Natriumsalzes, da die Farbe auf Zusatz von Säuren verschwindet.

Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphor-
trichlorid und -tribromid auf Oxymethylencampher; saures Phosphit des Oxymethylencamphers



Wie schon erwähnt, bleibt bei der Darstellung des Chlorids und des Bromids die Ausbeute erheblich (fast um die Hälfte) hinter der berechneten zurück. Ich glaubte dies darauf zurückführen zu sollen, dass bei dem Waschen dieser Verbindungen mit Sodalösung ein Theil des Haloids rückwärts zu Oxymethylencampher zersetzt werde und suchte daher letzteren durch Ansäuren der alkalischen Waschflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure wiederzugewinnen. In der That fiel dabei in beträchtlicher Menge eine weisse, krystallinische Substanz aus, welche sich indess durch ihren höheren Schmelzpunkt als verschieden von dem Oxymethylencampher erwies. Dieselbe war schwerlöslich in kaltem, ziemlich reichlich löslich in siedendem Wasser; von Ligroin wurde sie kaum, von Benzol etwas mehr, von Chloroform leicht gelöst. Durch erneutes Aufnehmen mit Natriumcarbonat und Wiederausfällen mit Mineralsäure, sowie durch nachfolgendes Umkrystallisiren erst aus heissem Wasser und dann aus siedendem Benzol konnte sie leicht rein erhalten werden und bildete dann farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 113—115°. Die qualitative Analyse ergab Abwesenheit von Halogen, aber Anwesenheit von Phosphor; die quantitative Bestimmung des letzteren (nach Carius) lieferte folgende Zahlen:

0,2515 gr Substanz gaben 0,1098 gr $\text{Mg}_2 \text{P}_2 \text{O}_7$

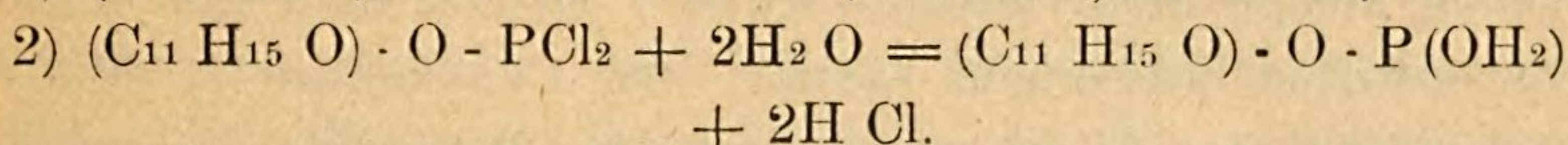
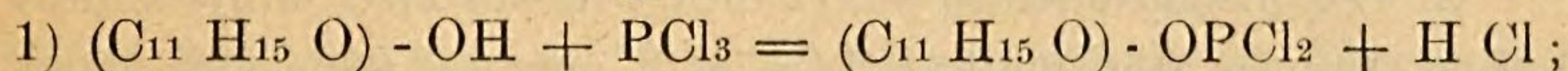
Gefunden

Berechnet für $\text{C}_{11} \text{H}_{17} \text{O}_4 \text{P}$

P 12,23%

12,70%

Danach scheint die Verbindung ein saurer Phosphorigsäureester des Oxymethylencamphers zu sein, welcher folgenden Reactionen seine Bildung verdankt:



Cyanid des Oxymethylencamphers;

Cyanmethylencampher ($\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{O}$) = $\text{CH} - \text{CN}$.

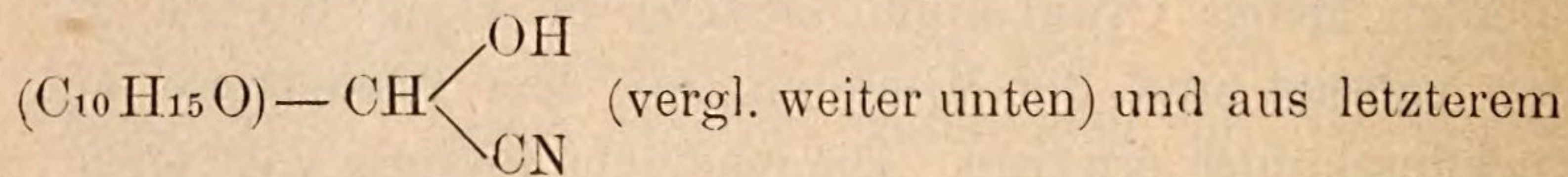
Ein erster Versuch, diese Verbindung durch Destillation des Bromids über trockenem Cyansilber zu bereiten, verlief resultatlos; das ölige Destillat enthielt nur Spuren von Stickstoff und bestand der Hauptsache nach aus unverändertem Bromid.

Dagegen kann die Darstellung des Cyanids nach einer der folgenden, allerdings sämtlich wenig ausgiebigen Methoden bewirkt werden.

1) Eine mässig concentrirte methylalkoholische Lösung des Chlorids des Oxymethylencamphers wird mit der äquivalenten Menge Cyankalium (letzteres in wenig Wasser gelöst) versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die reichliche Bildung von Nebenprodukten gibt sich schon äusserlich durch eine bald eintretende tiefdunkelrothe Färbung zu erkennen. Sobald in der Lösung kein Cyankalium mehr nachweisbar ist, was in der Regel nach 8—10 Stunden der Fall ist, destillirt man das entstandene Cyanid mit Wasserdämpfen ab, entzieht es dem Destillat durch Ausschütteln mit Aether, trocknet den Auszug mit Chlorcalcium, verdunstet den Aether und rekti-

ficirt das rückständige Oel unter vermindertem Druck (ich fand bei 40 mm Druck den Siedepunkt zu 184°). Durch Abkühlen bringt man dann das Destillat zum Erstarren und befreit es durch Abpressen vom anhaftenden Oel. Aus je 10 gr des Chlorids erhielt ich nur 3 gr Cyanid.

2. Oxymethylencampher (2 Mol.), in der circa anderthalbfachen Menge Methylalkohol gelöst, versetzt man mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Cyankalium (1 Mol.) und erhitzt eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, worauf man mehr Wasser zufügt und mit Aether ausschüttelt. Der ätherische Auszug wird durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von alkalilöslichen Produkten befreit; hierauf wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt; die weitere Verarbeitung geschieht wie oben. Die Ausbeute ist zwar noch geringer wie bei dem ersten Verfahren, man erspart sich aber die vorherige Darstellung des Chlorids. Die Bildung des Cyanids auf diesem Wege ist wohl so zu deuten, dass die Hälfte des im Ueberschuss angewandten Oxymethylencamphers sich mit dem Cyankalium zu dem Kaliumsalz des ersteren und zu freier Blausäure umsetzt; die letztere addirt sich an den noch vorhandenen Oxymethylencampher zu dem Cyanhydrin



Körper wird in der Wärme durch Wasserabspaltung das Cyanid erzeugt.

3. Das beste Verfahren besteht darin, dass man sich nach einer der im Folgenden angegebenen Methoden zunächst das eben erwähnte Cyanhydrin bereitet und dieses durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (1 Mol.) in das Cyanid überführt. Nach einstündigem Erhitzen, bei dessen Beginn

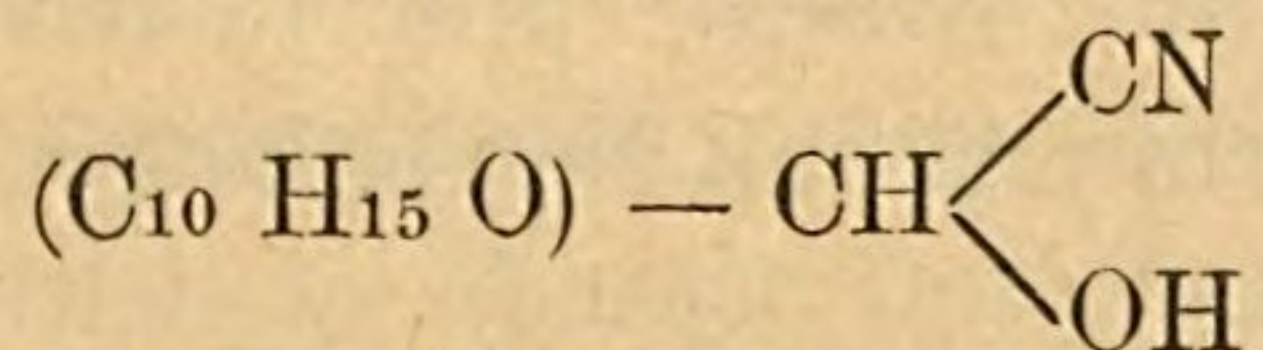
einige Reaction zu bemerken ist, giesst man in Wasser, fügt überschüssiges Alkali zu, nimmt mit Aether auf und reinigt das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Oel durch Destillation im Vacuum. Aus 16 gr Cyanhydrin wurden 8 gr reines Cyanid erhalten.

Das Cyanid, eine farblose prismatisch-krystallinische Masse von schwachem aromatischem, etwas an Benzonitril erinnerndem Geruch, schmilzt bei 46—47° und siedet bei 279—282° (Therm. ganz in Dampf). In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, selbst Ligroin, ist es leicht löslich.

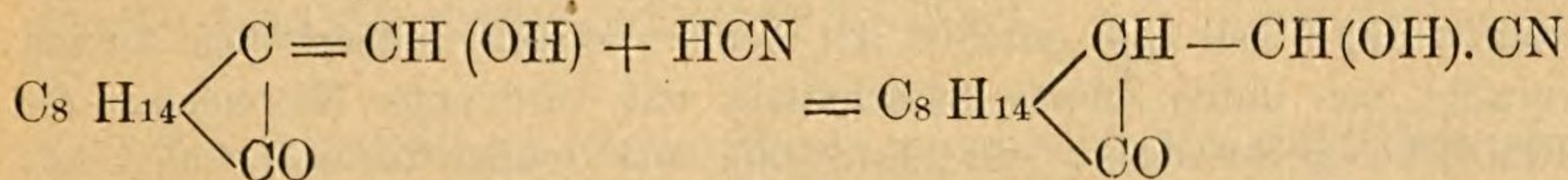
- 1) 0,2892 gr. Substanz gaben 0,8022 gr. CO₂ u. 0,2070 gr. H₂ O
- 2) 0,4757 gr. „ „ 31,5 c. c. Stickstoff bei 23° und 748 mm.

Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₅ NO
C 75,65 %	76,19 %
H 7,95 %	7,94 %
N 7,33 %	7,41 %

Cyanhydrin des Oxymethylenamphers



Diese Verbindung bildet sich, wenn Blausäure (freie oder nascirende) auf Oxymethylenampher in der Kälte einwirkt, wobei die erstere sich an die Kohlenstoffdoppelbindung des letzteren anlagert:



Die Bildung dieses Additionsproduktes wurde zuerst beobachtet, als ich Oxymethylenampher in dem gleichen Ge-

wicht von nahezu wasserfreier Blausäure auflöste, wobei gelinde Erwärmung eintrat. Nach einer halben Stunde begann sich das Cyanhydrin krystallinisch abzuscheiden, wurde nach dreistündigem Stehen abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin (Sdp. 70—100°) gereinigt; beim Erkalten schied es sich in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° ab.

- 1) 0,1206 gr. Substanz gaben 0,3062 gr. CO₂ u. 0,0907 gr. H₂O;
- 2) 0,1500 gr. „ „ 9,7 c. c. Stickstoff bei 23° und 750 mm.

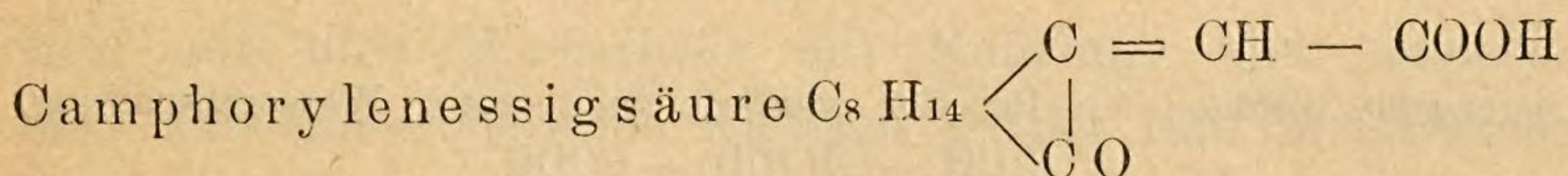
Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₇ NO ₂
C 69,24 %	69,57 %
H 8,36 %	8,21 %
N 6,79 %	6,76 %.

Ein bequemerer Verfahren zur Bereitung des Cyanhydrins besteht darin, dass man den Oxymethylencampher in dem doppelten Gewicht Eisessig auflöst und unter Abkühlung mit Eiswasser die berechnete Menge von feingepulvertem Cyankalium allmählig einträgt. Man lässt die Mischung circa 12 Stunden*) unter fortwährender Eiskühlung stehen, verdünnt mit Wasser und neutralisirt, unter Vermeidung von Erwärmung, mit Natronlauge. Das Cyanhydrin

*) Beim Stehen der Mischung über die angegebene Zeit färbt sie sich dunkelbraunroth und giebt dann eine geringere Ausbeute an dem gewünschten Produkt. Erhitzt man sie, nachdem man sie einige Stunden in der Kälte hat stehen lassen, 12—24 Stunden auf dem Wasserbad, so wird ein beträchtlicher Theil des Cyanhydrins in das Cyanid verwandelt. Will man letzteres gewinnen, so verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser, neutralisirt mit Alkali und extrahirt mit Aether; diesem aetherischen Auszug entzieht man durch öfteres Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge die alkalilöslichen Substanzen, verdunstet ihn und reinigt das zurückbleibende Oel durch Destillation mit Wasserdampf. Ich habe mir den grössten Theil des für die folgenden Versuche verwandten Cyanids nach diesem einfachen Verfahren dargestellt.

wird mit Aether aufgenommen und hierauf der ätherischen Lösung durch 4—5 maliges Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge wieder entzogen. Die erste alkalische Ausschüttelung enthält vorwiegend den noch vorhandenen Oxymethylencampher, aus den folgenden scheidet sich beim Ansäuern mit verdünnten Mineralsäuren hauptsächlich Cyanhydrin ab, anfangs ölig ausfallend, aber bald erstarrend. Aus 100 gr. Oxymethylencampher wurden 65 gr. rohes Cyanhydrin erhalten, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin rein war.

Das Cyanhydrin giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Es besitzt schwach sauren Charakter und löst sich in wässerigen Alkalien, bedarf aber eines Ueberschusses derselben (circa 2—3 Moleküle Normallauge) zur klaren Lösung. Aus letzterer, auch wenn sie in der Kälte bereitet wurde, wird beim Ansäuern immer ein Gemenge von Oxymethylencampher und Cyanhydrin gefällt; vollständig erfolgt diese Rückspaltung, wenn man mit überschüssigem Alkali erwärmt oder das Cyanhydrin für sich destillirt, wobei nur Oxymethylencampher übergeht; selbst schon beim Kochen mit Wasser ist deutlich der Geruch nach Blausäure wahrzunehmen. Die zweite denkbare Spaltung des Cyanhydrins, in Wasser und das Cyanid, habe ich in glatter Weise nur durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erzielen können, worüber bei der Darstellung des Cyanids schon berichtet worden ist.



Zur Darstellung dieser Säure wurden 2 Gewichtstheile des Cyanids*) $(C_{10}H_{14}O) = CH - CN$ in 6 Theilen Eisessig ge-

*) Statt des Cyanids kann auch das leichter darstellbare Cyanhydrin

löst, 4 Theile rauchender Salzsäure zugefügt und das Ganze im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Eingiessen des Röhreninhalts in Wasser schied sich ein Oel ab, welches nach einiger Zeit erstarrte. Die krystallinische Masse wurde abgesaugt und durch Lösen in kohlensaurem Natron und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Die Ausbeute entsprach nahezu der berechneten. Eine Probe wurde für die Analyse nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt und ergab dann die folgenden Zahlen; 0,1742 gr. Substanz gaben 0,4417 gr. CO₂ und 0,1215 gr. H₂O.

Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O ₃
C 69.15 %	69,23 %
H 7,75 %	7,69 %.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; aus der heiss gesättigten Lösung in niedrigsiedendem Ligroin kommt sie nach einigem Stehen in schönen klaren kompakten Prismen heraus, welche bei 100—102° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem reichlicher löslich. Die Erwartung, die Säure würde sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Methylencampher (C₁₀H₁₄O) = CH₂ spalten, bestätigte sich nicht; ein kleinerer Theil verkohlte, der grösste destillirt aber unzersetzt bei circa 330° über.

Das Silbersalz (C₁₀H₁₄O) = CH — COOAg fiel aus der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als weisses Pulver

angewandt werden; die Reaction verläuft dann unter Wasserabspaltung.

Die Oxyssäure C₈H₁₄ $\begin{matrix} \swarrow & \text{CH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH} \\ & | \\ \searrow & \text{CO} \end{matrix}$ welche sich eigentlich aus dem Cyanhydrin bilden sollte, habe ich bisher nicht erhalten können; augenscheinlich geht sie unter Wasserabspaltung leicht in die ungesättigte Säure über.

aus; es ist in Wasser, auch in kaltem, nicht unerheblich löslich.

0,6471 gr. Substanz gaben 0,2216 gr. metallisches Silber.

Gefunden	Berechnet für $C_{12} H_{15} O_3 Ag$
Ag 34,25 %	34,29 %.

Der Methyläther ($C_{10} H_{14} O$) = $CH - COOCH_3$ wurde dargestellt, indem die methylalkoholische Lösung der Säure erst in der Kälte, dann in der Wärme mit Salzsäuregas gesättigt wurde; beim Eingiessen in Eiswasser schied er sich als ein weisser Niederschlag ab. Statt der freien Säure kann dabei auch das Cyanid oder das Hydrocyanid verwandt werden. Ferner bildet sich der Aether leicht, wenn das Silbersalz mit überschüssigem Methyljodid einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Durch Umkrystallisiren aus warmem verdünntem Methylalkohol gereinigt, schmilzt er bei 62—63°.

1) 0,1858 gr. Substanz gaben 0,4785 gr. CO_2 und 0,1328 gr. H_2O ;

2) 0,1941 gr. „ „ 0,4956 gr. „ „ 0,1419 gr. „

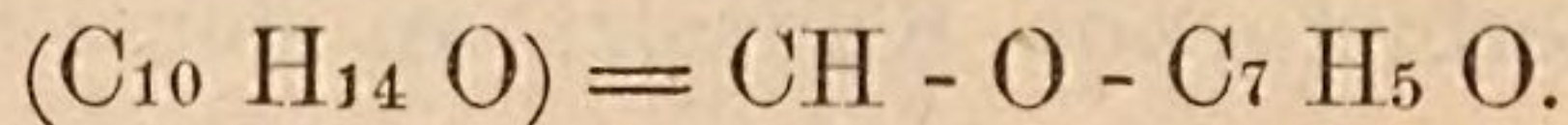
	Gefunden		Berechnet für $C_{13} H_{18} O_3$
C	70,24%	69,64%	70,27%
H	7,94%	8,12%	8,11%.

Da die Säure, wie schon erwähnt, beim Erhitzen grösstentheils unzersetzt überdestillirt, wurde versucht, den Methylencampher ($C_{10} H_{14} O$) — CH_2 in folgender Weise zu gewinnen. Die Säure übergoss ich mit Wasser, neutralisirte auf dem Wasserbade mit Kalilauge und dampfte ein. Das hinterbleibende Kalisalz, an der Luft zerfliesslich, wurde in Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; sodann wurden 10 gr. desselben mit 3,5 gr. Kalkhydrat fein zerrieben und das Gemisch aus einer Verbrennungsröhre destillirt. Anfänglich sublimirten weisse Krystalle von starkem

Camphergeruch, dann ging ein dickes hellbräunliches Oel von Vaselineconsistenz über. Der Destillation unterworfen siedete dasselbe zum grössten Theil bei 204—215°, während das Thermometer bei 209—212° längere Zeit constant blieb. Bei nochmaligem Fraktioniren zeigte sich ein deutlicher Siedepunkt bei 210—212°, während Campher, im selben Apparat und mit gleicher Thermometerstellung destillirt, bei 208° siedete. Das Destillat bildete eine von dicklichem Oel durchdrungene, undeutlich krystallinische Masse. Durch Sublimation wurden daraus lockere Krystalle erhalten, welche durch ihre federartige Form an Campher oder Salmiak erinnerten; auch war ihr Geruch dem des Camphers sehr ähnlich. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure schmolzen sie bei 130—140°; dann nochmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt, bei 134—138° (Schmelzpunkt von Campher 175°). Sie schienen mir leichter als Campher zu sublimiren; auch zeigten sie grosse Neigung, aus den obigen Lösungsmitteln ölig herauszukommen, was, wie ich mich überzeugte, bei Champher nicht der Fall war.

Leider reichte die kleine Menge, welche mir schliesslich verblieb, nicht zu einer Analyse aus. Durch weitere Versuche muss später entschieden werden, ob hier Methylen-campher vorliegt oder Campher, bei dem durch Verunreinigungen der Schmelzpunkt erniedrigt und der Siedepunkt etwas erhöht ist. Die Bildung von Campher unter den obigen Bedingungen würde nicht leicht zu erklären sein.

Benzoylderivat des Oxymethylenamphers. *)



Diese Verbindung tritt, wie schon in der Einleitung

*) Anmerkung: Das α -Benzoat war bei Beginn meiner Versuche schon von Herrn Professor Claisen dargestellt und analysirt worden; auch lagen bereits Andeutungen über die Existenz des isomeren β -Benzoats vor. Die

bemerkt wurde, in zwei isomeren (wahrscheinlich nur stereochemisch verschiedenen) Modifikationen auf, von denen die eine (beständige) im Folgenden als α -Benzoat, die andere (unbeständige und sich leicht in die andere umlagernde) als β -Benzoat bezeichnet werden soll.

α -Benzoat ($C_{11} H_{15} O$) — $O - C_7 H_5 O (\alpha)$.

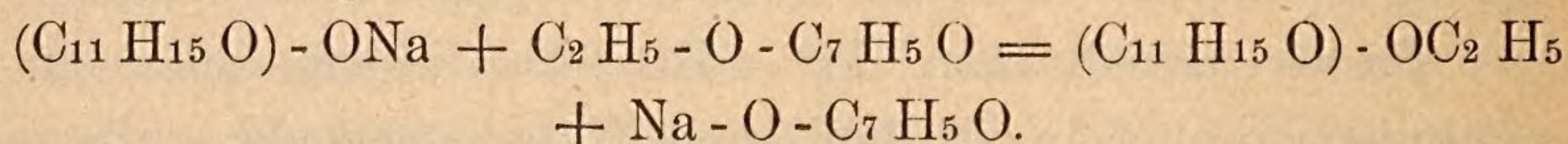
Diese Verbindung ist auf sehr mannigfaltige Weise dargestellt; zuerst, indem man Oxymethylencampher mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid im Oelbad einige Stunden auf $140-160^\circ$ erhitzte, wobei reichlich Salzsäuredämpfe entweichen. Die nach dem Erkalten wieder erstarrte, etwas bräunliche Masse wurde auf Teller gestrichen, dann mit Soda-lösung gewaschen und aus heissem Ligroin umkrystallisirt.

Ferner erhielt man das α -Benzoat, indem man Oxymethylencampher in alkoholischem Natriumaethylat auflöste, und unter zeitweiliger Abkühlung die berechnete Menge Benzoylchlorid zufügte; schliesslich wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt und dadurch das Benzoat als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt.

Zur Bereitung grösserer Mengen ist indess dieses Verfahren nicht geeignet, indem durch die Anwesenheit des Alkohols Zersetzungen in anderer Richtung bewirkt werden. Als einmal 50 gr Oxymethylencampher in obiger Weise verarbeitet wurden, trat bei dem ziemlich rasch und ohne äussere Abkühlung ausgeführten Zusatz des Benzoylchlorids lebhafte Einwirkung ein und die Mischung roch stark nach Benzoeaether. Das durch Wasser ausgefällte Oel erstarrte

Darstellung des α -Benzoats nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren ist von mir ausgearbeitet worden. Zum Vergleich des α -Benzoats mit der isomeren β -Verbindung seien die Angaben über den α -Körper, welche Herr Professor Claisen mir freundlichst zur Verfügung stellte, an dieser Stelle auch mitgetheilt.

diesmal nicht und trennte sich, als es nach vorherigem Waschen mit verdünnter Natronlauge im Vacuum fraktionirt wurde, in zwei Theile: eine grössere Fraction (Benzoeaether), welche bei 112—114°, und eine kleinere, welche bei 150—160° siedete. Letztere, noch einigemal bei gewöhnlichem Druck rektificirt, ergab schliesslich einen flüssigen Körper, welcher bei 270° siedete und das specif. Gewicht 1,008 besass. Es war also, wie dies zum Ueberfluss auch noch durch die Analyse bestätigt wurde, das schon früher beschriebene Aethylderivat ($C_{11}H_{15}O$) — OC_2H_5 entstanden*), dessen Bildung unter diesen Verhältnissen auf eine sekundäre Umsetzung des Benzoeaethers mit dem Natriumsalz des Oxymethylencamphers zurückzuführen ist:



Es wurde daher, unter Ausschluss von Alkohol, die Einwirkung des Benzoylchlorids in aetherischer Lösung vorgenommen; es muss dieser Versuch etwas ausführlicher beschrieben werden, da eine anscheinend geringfügige Abänderung des folgenden Verfahrens statt der α -Verbindung das β -Benzoat entstehen lässt. 1 Theil Oxymethylencampher wird in der achtfachen Menge absoluten Aethers gelöst; unter Abkühlen mit Eiswasser und gutem Umrühren fügt man die berechnete Quantität von trockenem und feingepulvertem Natriumaethylat hinzu und lässt einige Zeit stehen, wobei sich ein Theil des Natriumsalzes des Oxymethylencamphers als weisse, breiige Masse abscheidet. Nachdem man, gleichfalls unter Eiskühlung und Umrühren, das Benzoylchlorid (1 Mol.) allmählig eingefügt und wiederum einige Stunden stehen gelassen hat, vollendet man die Zer-

*) Zedel giebt als Siedepunkt 273—275° (H. g. i. D.); Bishop 266—268° (H. nur bis 145° i. D.). Spec. Gew. nach Bishop 1,006.

setzung durch viertel- bis halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Alsdann löst man das ausgeschiedene Kochsalz durch Wasserzusatz, trennt die aetherische Schicht, trocknet sie und lässt sie verdunsten. Der hinterbleibende Rückstand wird auf porösen Tellern von anhaftendem Oel befreit und so lange an der Luft verweilen gelassen, bis der Benzoylchloridgeruch verschwunden ist. Darauf wäscht man mit Natriumcarbonatlösung und krystallisirt aus siedendem Ligroin (Sdpt. 70—100°) um.

Am bequemsten indessen und mit fast quantitativer Ausbeute lässt sich das Benzoat nach dem Baumann-Schotten'schen Verfahren bereiten. Einen Gewichtstheil Oxymethylencampher löst man in der 10—12fachen Menge von zehnprozentiger Natronlauge und fügt unter gutem Schütteln und zeitweiliger Abkühlung unter dem Wasserhahn die anderthalbfache Menge Benzoylchlorid hinzu. Das Benzoat, welches sich nach kurzer Zeit als weisse bröcklige Masse abscheidet, wird abfiltrirt und in der schon beschriebenen Weise gereinigt.

Die Analysen ergaben Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel $(C_{11} H_{15} O) - O - (C_7 H_5 O)$:

- 1) 0,2381 gr. Substanz gaben 0,6617 gr. CO_2 u. 0,1528 gr. $H_2 O$
 2) 0,1524 gr. „ „ 0,4238 gr. „ „ 0,0972 gr. „

	Gefunden		Berechnet für $C_{18} H_{20} O_3$
C	75,79 %	75,84 %	76,06 %
H	7,13 %	7,08 %	7,04 %.

Das α -Benzoat schmilzt bei 118—119°. Kleinere Mengen können ohne namhafte Zersetzung destillirt werden und zwar liegt der Siedepunkt (unter gewöhnlichem Drucke) bei circa 370°. In Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht, in Alkohol und Methylalkohol etwas schwerer löslich; am besten lässt es sich aus heissem Ligroin

(Siedep. 70—100°) umkrystallisiren, woraus es sich beim Erkalten in sternförmig vereinigten Prismen oder (bei langsamem Abdünsten) in charakteristischen dünnen sechsseitigen Täfelchen abscheidet, welche von den kompakten Krystallen des β -Benzoat leicht zu unterscheiden sind. Bezüglich der Krystallform hatte Herr Dr. de Neufville die Freundlichkeit, die folgenden Angaben zu machen;

„Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c : = 0,5767 : 1 : 1,3814.$$

Beobachtete Formen: $c = (001)$; $o = (111)$; $q = (011)$.

Die Krystalle sind nach der Basis tafelförmig und zeigen die Pyramidenflächen in sehr ungleicher Ausbildung.

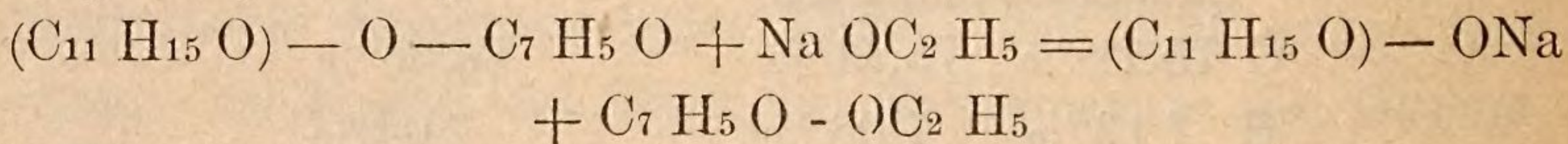
Gemessen: Berechnet:

$$\begin{array}{lll} c : q = (001) : (011) = *54^{\circ} 6' & & — \\ c : o = (001) : (111) = *70^{\circ} 7' & & — \\ q : o = (011) : (111) = 54^{\circ} 24' & & 54^{\circ} 33' \end{array}$$

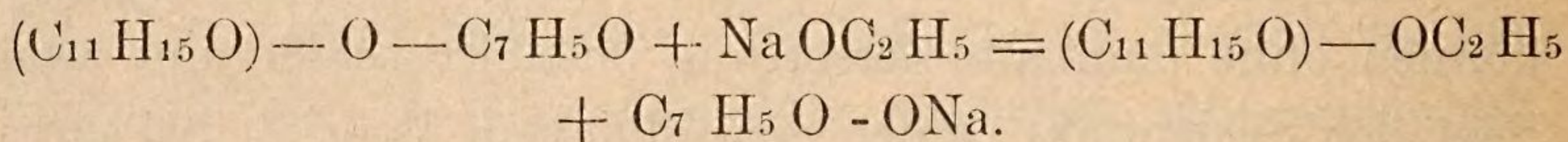
Farblos; vollkommen spaltbar nach dem Makropinakoid.“

Mit Eisenchlorid giebt das in Alkohol gelöste α -Benzoat keine Färbung, auch beim Erwärmen nicht.

Bezüglich der Einwirkung von Natriumalkoholat wurden zwei Versuche gemacht, um zu entscheiden, ob dabei Umsetzung in Benzoeäther und Natriumoxymethylencampher, oder in benzoesaures Natrium und den Aethyläther des Oxymethylencamphers stattfindet:



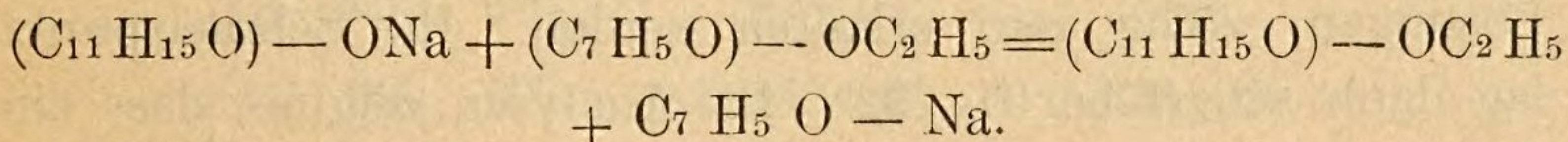
oder



Bei dem ersten Versuche wurde das in wenig Alkohol gelöste Benzoat zu einer mässig concentrirten alkoholischen Natriumaethylatlösung zugefügt und die Mischung 4 Stunden

auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, Wasser zu dem erkalteten Rückstand gefügt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach Verjagen des Aethers destillirte es constant bei 211—213°, war also reiner Benzoe-aether. Die wässrige Lösung lieferte beim Ausfällen erst mit Kohlensäure und zuletzt mit verdünnter Schwefelsäure nur Oxymethylencampher vom Schmelzpunkt 74—76°.*) Die Umsetzung war also ausschliesslich im Sinne der ersteren Gleichung erfolgt.

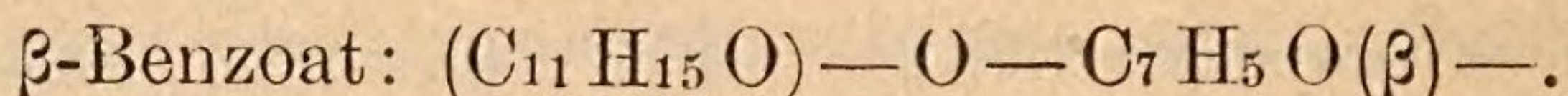
Bei einem zweiten Versuche wurde das Benzoat mit der berechneten Menge alkoholischer Natriumaethylatlösung in geschlossenen Röhren 7 Stunden lang auf 100° erhitzt. Unter diesen Verhältnissen hätten die Produkte der erstbeobachteten Umsetzung (Aethylbenzoat und Natrium-Oxymethylencampher) vielleicht nochmals mit einander reagiren können unter Bildung von Aethyl-Oxymethylencampher und benzoesaurem Natrium:



Dies ist indess nicht der Fall; bei der Untersuchung des Reactionsproduktes, die ganz in derselben Weise wie früher vorgenommen wurde, zeigte sich, dass auch hier hauptsäch-

*) Der so erhaltene, sehr rein aussehende Oxymethylencampher wurde dazu benutzt, um den Schmelzpunkt dieses Körpers in ganz reinem Zustande zu bestimmen. Nach Claisen und Bishop schmilzt derselbe in rohem Zustande bei 72°, nach sorgfältiger Reinigung bei 76—78°. Das aus dem reinen Benzoat in obiger Weise erhaltene Oxymethylencampher wurde mehrmals aus niedrigsiedendem Ligroin umkrystallisirt und schmolz dann bei 77—79°; durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure schliesslich auf 81—82° gebracht werden (mit geringem vorherigem Erweichen) Andeutungen für die Anwesenheit eines Isomeren wurden nicht gefunden.

lich nur Benzoeaether und Natrium-Oxymethylencampher entstanden waren; Natriumbenzoat und ein höher als Aethylbenzoat siedender Körper waren nur in kleinen Mengen vorhanden.*)



Bei einer Darstellung des α -Benzoats nach dem an dritter Stelle erwähnten Verfahren (durch Zusammenbringen von Oxymethylencampher in aetherischer Lösung erst mit trockenem Natriumaethylat und dann mit Benzoylchlorid) war beobachtet worden, dass beim Umkrystallisiren des Rohprodukts aus heissem Ligroin***) neben den weissen lockeren Prismen und Täfelchen des α -Benzoats grosse kompakte und starkglänzende Krystalle anschlossen, welche sich ausser durch ihren Habitus auch durch den niedrigeren Schmelzpunkt von den ersterwähnten unterscheiden; ihre Menge mochte etwa ein Drittel des Gesamtproduktes betragen. Sie konnten leicht ausgelesen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin, namentlich bei langsamem Abdunsten der Lösungen, völlig rein erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt lag dann scharf bei 91—92°. Die Analysen zeigten, dass ein Isomeres des erstbeschriebenen Benzoats vorlag:

- 1) 0,1227 gr. Substanz gaben 0,3411 gr. CO₂ und 0,0774 gr. H₂O
 2) 0,1035 gr. „ „ 0,2883 gr. „ „ 0,0663 gr. „

	Gefunden		Berechnet f. (C ₁₁ H ₁₅ O)—OC ₇ H ₅ O
C	75,82%	75,97%	76,06%
H	7,01%	7,12%	7,04%

*) Dieser Versuch war unternommen worden, um die Bildung des aethylirten Oxymethylencamphers bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Mischung von Oxymethylencampher mit alkoholischem Natriumaethylat zu erklären. Nach dem negativen Ausfall dieses Versuches ist eine Interpretation dieses Vorgangs allerdings schwer zu geben.

**) Wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, ist unter Ligroin hier immer solches von mittlerem Siedepunkt (70—100°) gemeint.

Die krystallographische Verschiedenheit von dem α -Benzoat ergibt sich aus den folgenden, von Herrn Professor Arzruni freundlichst übernommenen Messungen:

„Wasserhelle Krystalle des monoklinen Systems. Beobachtete Gestalten

$c \{001\}$, $x \{101\}$, $a \{100\}$, $y \{\bar{1}01\}$, $m \{110\}$, $q \{011\}$, $p \{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Die Krystalle sind häufig verzerrt, ihre Flächen sind unvollzählig und ihr Habitus nicht constant. Hauptsächlich finden sich nach der Axe α prismatisch ausgebildete Krystalle mit herrschendem $q \{011\}$; als Seltenheit treten Flächen nach $a \{100\}$ entwickelte Exemplare, bei denen ausserdem $p \{\bar{1}\bar{1}1\}$ stark und $m \{111\}$ und $c \{001\}$ untergeordnet ausgebildet sind. Die Flächen vertheilen sich in acht Zonen, welche in der nachstehenden Tabelle durch eckige Klammern kenntlich gemacht sind.

	beobachtet	berechnet
$\left[\begin{array}{l} qq \\ qc \end{array} \right. \begin{array}{l} 011. \\ 011. \end{array} \begin{array}{l} 0\bar{1}1 \\ 001 \end{array}$	$85^{\circ} 42'$ $42^{\circ} 51'$	$85^{\circ} 42'$ —
$\left[\begin{array}{l} cx \\ ax \\ ac \\ ay \\ yc \end{array} \right. \begin{array}{l} 001. \\ 100. \\ 100. \\ 100. \\ 10\bar{1}. \end{array} \begin{array}{l} 101 \\ 101 \\ 001 \\ 10\bar{1} \\ 00\bar{1} \end{array}$	$33^{\circ} 6'$ $35^{\circ} 37'$ $68^{\circ} 51'$ $58^{\circ} 45'$ $52^{\circ} 33'$	$33^{\circ} 2'$ $35^{\circ} 49'$ — $58^{\circ} 32'$ $52^{\circ} 36'$
$\left[\begin{array}{l} pp \\ py \end{array} \right. \begin{array}{l} \bar{1}11. \\ \bar{1}11. \end{array} \begin{array}{l} \bar{1}\bar{1}1 \\ \bar{1}01 \end{array}$	$80^{\circ} 27'$ $40^{\circ} 16'$	$80^{\circ} 38'$ $40^{\circ} 19'$
$\left[\begin{array}{l} ma \\ mm \end{array} \right. \begin{array}{l} 110. \\ 110. \end{array} \begin{array}{l} 100 \\ \bar{1}\bar{1}0 \end{array}$	$44^{\circ} 53'$ $89^{\circ} 43'$	— $89^{\circ} 46'$
$\left[\begin{array}{l} xm \\ mq \\ qx \end{array} \right. \begin{array}{l} 101. \\ 110. \\ 0\bar{1}1. \end{array} \begin{array}{l} 110 \\ 011 \\ 101 \end{array}$	$54^{\circ} 42'$ $73^{\circ} 4'$ $52^{\circ} 7'$	$54^{\circ} 56'$ $72^{\circ} 59'$ $52^{\circ} 4'$

		beobachtet	berechnet
[	cp 00 $\bar{1}$. 11 $\bar{1}$	62° 11'	62° 25'
	pm 11 $\bar{1}$. 110	42° 41'	42° 24'
	mc 110. 001	74° 58'	75° 11'
[	qy 011. 10 $\bar{1}$	63° 32'	63° 34'
	qm 011. 110	48° 9'	48° 8'
	my 110. 10 $\bar{1}$	68° 34'	68° 18'
[	qp 01 $\bar{1}$. 11 $\bar{1}$	38° 39'	38° 47'
	pa 11 $\bar{1}$. 100	66° 44'	66° 33'
	aq 100. 01 $\bar{1}$	74° 35'	74° 39'

Aus den der Rechnung zugrunde gelegten, mit x bezeichneten Werthen folgen die geometrischen Constanten:

$$a:b:c = 1,0679:1:0,9946. \quad \beta = 111^\circ 9'$$

Beziehungen zwischen den geometrischen Eigenschaften dieser Krystalle und denjenigen des isomeren Benzoats des Formylcamphers, welche von Hrn. de Neufville untersucht und als rhombisch erkannt wurden, lassen sich ungezwungen nicht aufdecken.“

Nur einmal bei den zahlreichen Darstellungen des α -Benzoats war das Auftreten dieser isomeren Verbindung beobachtet worden und da leider die Notizen über die dabei eingehaltenen Bedingungen verloren gegangen waren, hat es monatelanger Arbeit bedürft, diese Bedingungen wieder auffindig zu machen. Zunächst zeigte sich, dass bei dem Schotten-Baumann'schen Verfahren allemal nur die α -Verbindung resultirt und keine Spur des β -Körpers. Aber auch bei der anderen Methode, beim Arbeiten in aetherischer Lösung und mit trockenem Natriumaethylat, wollte es nicht gelingen, die β -Verbindung aufs Neue zu gewinnen. Am nächsten lag die Annahme, dass den beiden Benzoaten auch zwei isomere Oxymethylencampher entsprechen würden;

vielleicht war bei jenem abweichend verlaufenen Versuch ein solches Isomeres des Oxymethylencamphers verwandt worden. Letzterer Körper wurde daher nochmals einer eingehenden Untersuchung unterzogen, aber mit gänzlich negativem Resultat bezüglich des Vorhandenseins eines Isomeren, eine ganze Reihe unabhängig von einander dargestellter Proben erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Aussehen als völlig einheitlich. Von der Vermuthung geleitet, dass der Oxymethylencampher beim Destilliren eine Umwandlung erleiden möchte und dass bei dem fraglichen Versuch vielleicht destillirtes, nicht bloß gefälltes Produkt verwandt worden sei, wurde das Benzoat dann mit zuvor destillirtem Oxymethylencampher dargestellt, und zwar sowohl nach der Schotten-Baumann'schen, wie auch nach der anderen Methode; indess wurde auch hier nur die α -Verbindung erhalten. — Ebenso wenig gelang es mir bei zahlreichen darauf gerichteten Versuchen, eine Umwandlung des α -Benzoats in den β -Körper zu erzielen, während das Umgekehrte, wie sich aus dem Folgenden ergibt, leicht bewirkt werden kann.

Es würde zu weit führen, diese Versuche zur Gewinnung der β -Verbindung alle einzeln auszuführen. Es genügt, als Resultat derselben mitzutheilen, dass schliesslich in der Innehaltung einer sehr niedrigen Temperatur die Bedingung erkannt wurde, unter welcher sich statt des α -Benzoats das β -Benzoat bildet. Zweifellos ist das letztere die bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf den Natrium-Oxymethylencampher primär entstehende Verbindung, die sich aber, sobald die Temperatur nur etwas steigt, unter dem Einflusse des in der Reactionsmischung noch vorhandenen Benzoylchlorids in das α -Benzoat umlagert.

Zur Darstellung der β -Verbindung hat man daher so zu verfahren, dass man Oxymethylencampher in der 5 bis

6fachen Gewichtsmenge absoluten Aethers löst, mit einer Kältemischung auf -15 bis -20° abkühlt und die berechnete Quantität feingepulverten trockenen Natriumaethylats allmählich und unter gutem Umrühren einträgt. So lässt man einige Zeit ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde) in der Kältemischung stehen und fügt dann, auch wieder unter gutem Umrühren und mit der Vorsicht, dass man die Temperatur nie über -15° steigen lässt, die berechnete Menge Benzoylchlorid allmählig hinzu.

Nach zweistündigem Stehen wird Wasser zugesetzt und im Weiteren ebenso verfahren wie dies bei der Darstellung des α -Benzoats angegeben worden ist. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel erstarrt allmählig zu einer grosskrystallinischen Masse, welche man aus heissem Ligroin umkrystallisirt; die anschliessenden kompakten Krystalle können von etwa gleichzeitig ausgeschiedener α -Verbindung leicht mechanisch getrennt und durch nochmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Auch unter den angegebenen Bedingungen ist mir die Darstellung des β -Benzoats einigemale missglückt, zweifellos deshalb, weil nach der Umsetzung noch Benzoylchlorid vorhanden war, das dann auch in Verdunstungsrückstand des Aethers deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden konnte. Dieses zersetzt sich mit der Feuchtigkeit der Luft, bildet Salzsäure und durch letztere wird das β -Benzoat in die α -Verbindung umwandelt. Besser wendet man daher etwas weniger Benzoylchlorid an als die Theorie erfordert, oder falls man die berechnete Menge anwendete, zersetzt man das nach vollendeter Einwirkung und einigem Stehen noch vorhandene Benzoylchlorid durch Eintragen von etwas gepulvertem Natriumaethylat, von dem man soviel zufügt, bis eine verdunstete Probe nicht mehr nach dem Chlorid,

sondern nur nach Benzoeaether riecht; alsdann kann man sicher sein, ein von der α -Verbindung fast reines Produkt zu erhalten.

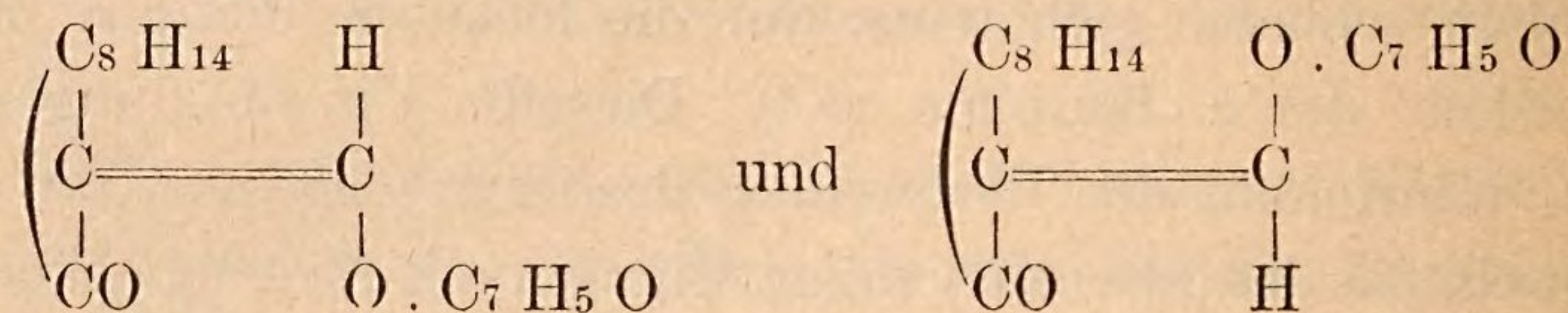
Die Umwandlung der β - in die α -Verbindung kann leicht erzielt werden, indem man die concentrirte alkoholische oder methylalkoholische Lösung des ersteren mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzt und kurze Zeit aufkocht; beim Erkalten scheiden sich dann nur die lockeren Prismen und Täfelchen des α -Benzoats ab.*) Dieselbe Umwandlung erfolgt, wenn man die Verbindung destillirt; dagegen trat sie nicht ein, als das β -Benzoat einige Minuten mit Eisessig gekocht und dann mit Wasser wieder gefällt wurde; auch Kochen in Ligroinlösung mit reinem (salzsäurefreiem) Benzoylchlorid schien keinen Einfluss auszuüben. — Eine Umwandlung des α -Benzoats in die β -Verbindung konnte bisher nicht erzielt werden.

Vor allem schien es mir von Interesse festzustellen, ob das β -Benzoat bei der Verseifung denselben Oxymethylen-campher liefert wie das α -Benzoat oder eine isomere Verbindung. Der folgende Versuch, mit aller Sorgfalt ausgeführt, zeigt, dass das erstere der Fall ist. Das Benzoat wurde in der berechneten Menge von mässig concentrirter alkoholischer Natriumaethylatlösung gelöst und 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Der Versuch verlief genau so wie der entsprechende und früher beschriebene mit dem α -Benzoat. Es resultirte Benzoeäther und das Natriumsalz des Oxymethylencamphers. Der letztere, durch Einleitung von Kohlensäure gefällt, schmolz bei $79-80^{\circ}$; durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure erhielt ich ihn in bei $81-82^{\circ}$ schmelzenden

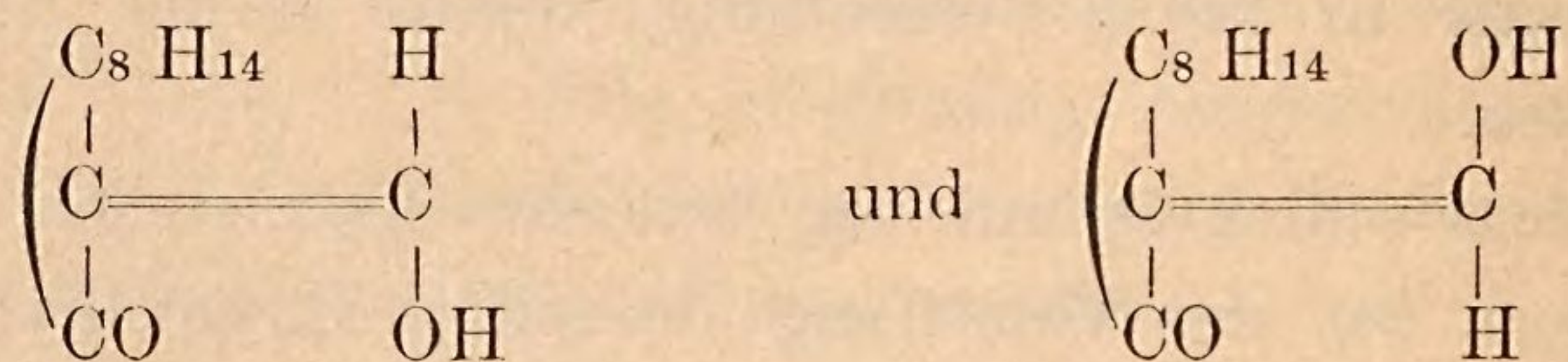
*) So kann man sich aus einer Mischung von α - und β -Benzoat leicht die reine α -Verbindung darstellen.

Blättchen, die in nichts von der gewöhnlichen Krystallisationsform dieses Körpers zu unterscheiden waren; alles Suchen nach einer gleichzeitig vorhandenen isomeren Modification war erfolglos.

Alles in allem scheint mir der Unterschied zwischen den beiden Benzoeäther nur eine stereochemische zu sein, wie er in den Konfigurationen



seinen Ausdruck findet. Dass aus beiden derselbe Oxy-methylencampher entsteht, dürfte darauf zurückzuführen sein, dass von den beiden denkbaren Formen



nur die eine beständig ist. Auch bei den Oximen lassen sich ja bisweilen die zwei stereochemischen Formen erst nach Ueberführung in die betreffenden Acetate oder Benzoate nachweisen.

Anfänglich hielt ich es für möglich, dass die eine Modification sich von dem Rechts- und die andere von dem Linkscampher ableite, um so mehr als Beckmann bekanntlich gezeigt hat, dass die beiden optisch entgegengesetzt aktiven Modificationen des Menthons mit grosser Leichtigkeit in einander übergehen. *) Dass derartige Verhältnisse aber in obigem Falle nicht vorliegen, ergibt sich aus dem von mir bestimmten Drehungsvermögen der beiden Substanzen. Beide

*) Ann. Chem. Pharm. **250**, 322.

sind rechtsdrehend; die Grösse des Drehungsvermögens ergibt sich aus den folgenden Zahlen:

α -V e r b i n d u n g.

Benzol angewandt als Lösungsmittel. Temperatur 20°.

$$c = 4,467 \quad [\alpha]_D = + 139,02$$

$$c = 13,506 \quad [\alpha]_D = + 140,68.$$

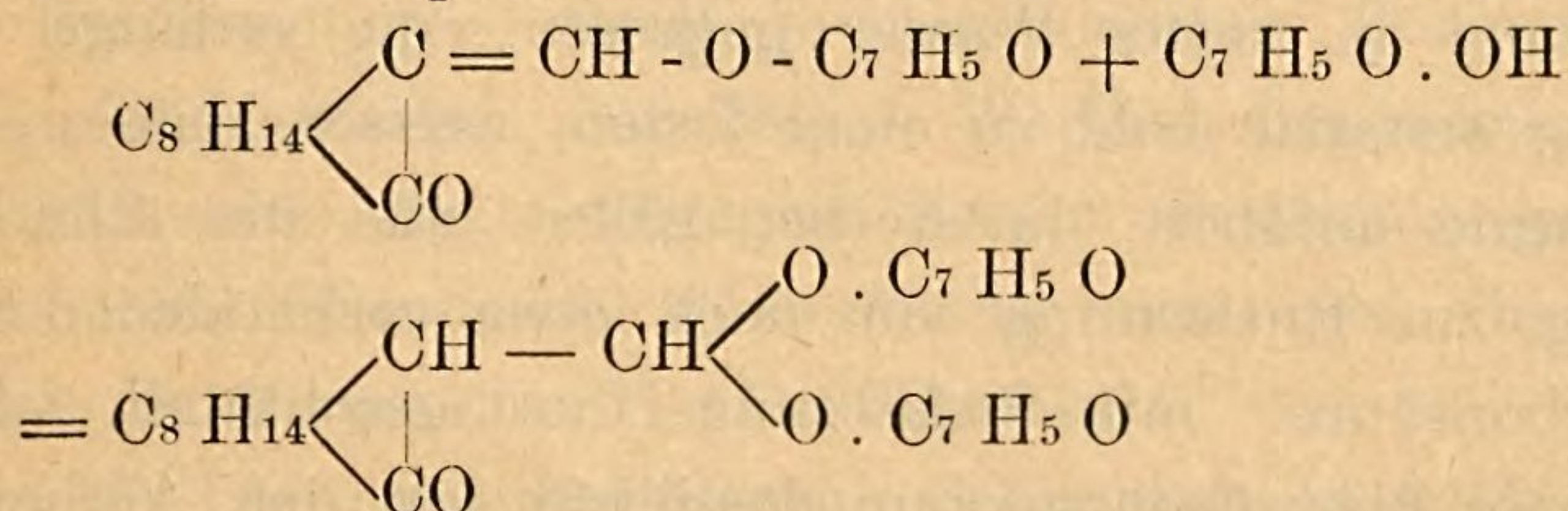
β -V e r b i n d u n g.

Benzol als Lösungsmittel. Temperatur 20°.

$$c = 4,473 \quad [\alpha]_D = + 159,29$$

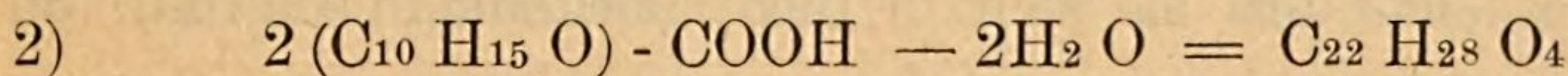
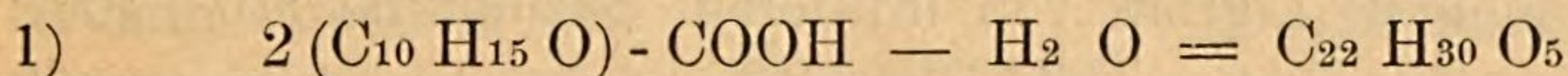
$$c = 13,614 \quad [\alpha]_D = + 161,89.$$

Ein Versuch, an das Benzoat des Oxymethylencamphers Benzoesäure anzulagern in ähnlicher Weise, wie dies bei den Benzoeäthern des Oxymethylenacetons und Oxymethylenacetophenons ausgeführt werden konnte, ergab ein negatives Resultat. Beim Erhitzen im Oelbade mit Benzoesäure auf verschiedene Temperaturen konnte ein nach dem Schema



erfolgende Addition nicht erzielt werden.

Anhang: Ueber das Camphocarbönsäure-Anhydrid $\text{C}_{12} \text{H}_{28} \text{O}_4$ haben Kachler und Spitzer*) die interessante Beobachtung gemacht, dass Camphocarbönsäure bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln zwei Anhydride liefert, welche aus 2 Molekülen der Säure nach folgenden Gleichungen entstehen:



*) Wiener Monatshefte, Bd. II, 243.

Schon in der Einleitung habe ich auseinandergesetzt, wesshalb mir eine nochmalige Untersuchung dieser Körper von Interesse erschien.

Leider bin ich darin nicht weiter gelangt, als die Zusammensetzung und namentlich auch das noch zweifelhafte Molekulargewicht des zweiten Körpers ($C_{22}H_{28}O_4$) mit Sicherheit festzustellen. Eingehendere Versuche bezüglich der Constitution sind für später beabsichtigt.

Die Darstellung der Camphocarbonsäure geschah nach dem Verfahren von Brühl.*) Die Säure (15 gr.) wurde, wie es Kachler und Spitzer angeben, mit Acetylchlorid (25 gr.) in einem Kolben am Rückflusskühler 4—5 Stunden lang gekocht, wobei Salzsäure entwich; auftreten von Kohlensäure wurde nicht bemerkt. Nach Abdestilliren des überschüssigen Säurechlorid auf dem Wasserbade wurde der Rückstand in kaltes Wasser gegossen; die anfangs ölige Fällung erstarrte bald zu einer festen, weissen Masse. Letztere wurde abfiltrirt, in Aether gelöst und die ätherische Lösung, zur Entfernung von noch etwa vorhandener Camphocarbonsäure, mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach Trocknen über Chlorcalcium destillirte ich den Aether ab und krystallisirte den Rückstand zweimal aus wenig Alkohol absolutus in der Wärme um. So erhielt ich die Substanz in der Form, wie sie auch von Kachler und Spitzer beschrieben wird: kleinen, weissen, drusig vereinigten Nadelchen vom Schmelzpunkt $195-196^\circ$. Die Verbindung ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Essigäther, ziemlich leicht auch in Ligroin von mittlerem Siedepunkt (70—100); weniger leicht löst sie sich in niedrigsiedendem Ligroin (30

*) Berl. Berichte XXIV, 3384.

bis 60°) und kann durch solches aus der Benzollösung theilweise gefällt werden. In kaltem und heissem Wasser, ebenso in verdünnten Alkalien, ist sie unlöslich.

Die Analyse ergab vollkommene Bestätigung für die von Kachler und Spitzer angenommene Formel $C_{22}H_{28}O_4$. 0,1634 gr Substanz gaben 0,4416 gr CO_2 und 0,1175 gr H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	74,16 %	73,71 %
H	7,87 %	7,98 %

Zu entscheiden war nun noch, ob die Substanz in der That die Molekularformel $C_{22}H_{28}O_4$ oder die halbirte Formel $C_{11}H_{14}O_2$ besitzt und ich habe zu diesem Zwecke eine Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen nach dem Raoult'schen Verfahren ausgeführt. Im ersteren Falle müsste das Molekulargewicht 356, im letzteren Falle 178 sein. Eisessig erwies sich zu dem gedachten Zwecke als nicht geeignet; drei Bestimmungen damit in verschiedener Concentration ergaben die zwischen den obigen Werthen liegenden Zahlen 244, 232 und 230. Dagegen liessen Bestimmungen mit Benzol und Nitrobenzol unzweideutig erkennen, dass dem Körper die Formel $C_{22}H_{28}O_4$ zukommt:

1) Lösungsmittel Benzol, Schmelzpunkt 3,93°

(Molekular-Erniedrigung = 49)

Gramm Substanz auf 17,12 gr Lösungsmittel	Erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
0,223 gr	0,18°	354
0,473 „	0,39°	347

2) Lösungsmittel Nitrobenzol, Schmelzpunkt 4,61°

(Molekular-Erniedrigung = 71).

Gramm Substanz auf 23,01 gr Lösungsmittel	Erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
0,187 gr	0,165°	349

Die Substanz hat also in der That die Molekularformel $C_{22} H_{28} O_4$. Der von Kachler und Spitzer hieran geknüpfte Schluss, dass auch die Camphocarbonsäure die verdoppelte Formel $C_{22} H_{32} O_6$ besässe, muss indessen als ein völlig irrthümlicher bezeichnet werden und wird widerlegt durch das ganze Verhalten der Säure, durch den Siedepunkt ihrer Aether u. s. w. Das Anhydrid ist jedenfalls ein Condensationsprodukt von 2 Molekülen der Säure. Späteren Versuchen muss es vorbehalten bleiben, die Constitution dieses interessanten Körpers aufzuklären. Versuche sind in Aussicht genommen, um zu entscheiden, ob die einfacheren Analoga der Camphocarbonsäure, wie die monoalkylylirten Acetessigsäuren und Benzoylessigsäuren ein gleiches Verhalten zeigen und auch zu dieser eigenthümlichen Art der Anhydridbildung befähigt sind.

Ueber einige Tetramethylanderivate.

Einleitung.

Die Reaction zwischen Aethylenbromid und der Natriumverbindung von Aethylacetessigäther ist wiederholt zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht worden, und die Prüfung des erstlichen Produkts der Reaction scheint keinen Zweifel zu lassen, dass diese Substanz Aethylacetyltrimethylen-

carbonsäureäther ist,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CO} \\ \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
 vermischt mit ver-

schiedenen Mengen des isomeren Aethylmethyldehydropenton-

carbonsäureäthers,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C---O---CH}_2 \\ || \\ \text{C OOC}_2\text{H}_5\text{---C---CH}_2 \end{array}$$
 Aethylace-

tyltrimethylen carbonsäureäther giebt bei der Verseifung die entsprechende Säure, und diese wird bei der Destillation in

Acetyltrimethylen $\text{CH}_3\text{---CO---CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ und Kohlensäure

gespalten: Aethylmethyldehydropentocarbonsäureäther giebt unter ähnlichen Bedingungen das isomere Methyldehydro-

penton
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---C---O---CH}_2 \\ || \\ \text{CH---CH}_2 \end{array}$$

Auf ähnliche Weise wird Aethylbenzoyltrimethylencarbon-
säureäther $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ durch Einwirkung von

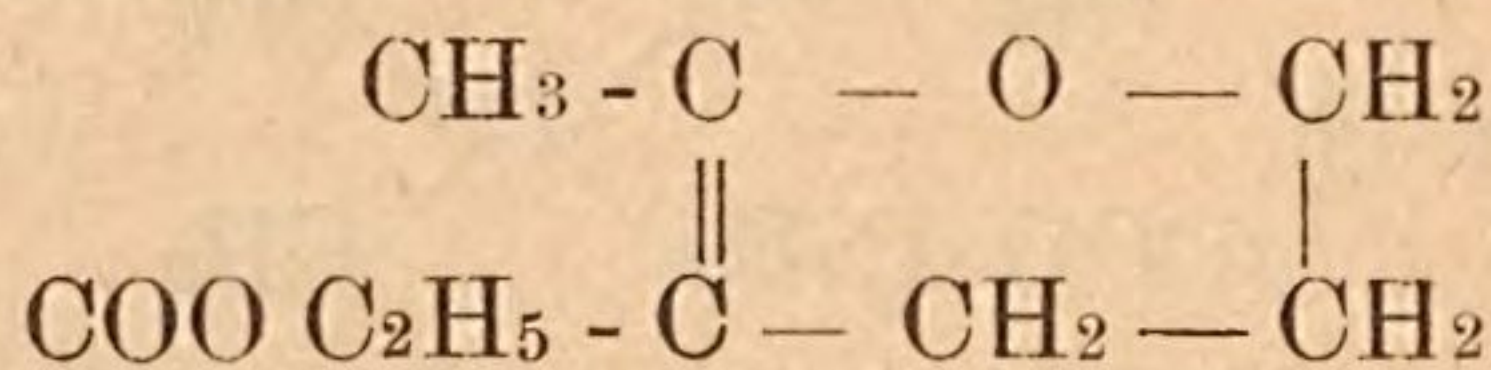
Aethylenbromid auf die Natriumverbindung von Aethyl-
benzoylessigäther erhalten; jedoch scheint sich in diesem
Falle keine Spur von dem isomeren Aethylphenyldehydro-

pentoncarbonsäureäther $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$
 $\text{COO} \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ zu bilden.

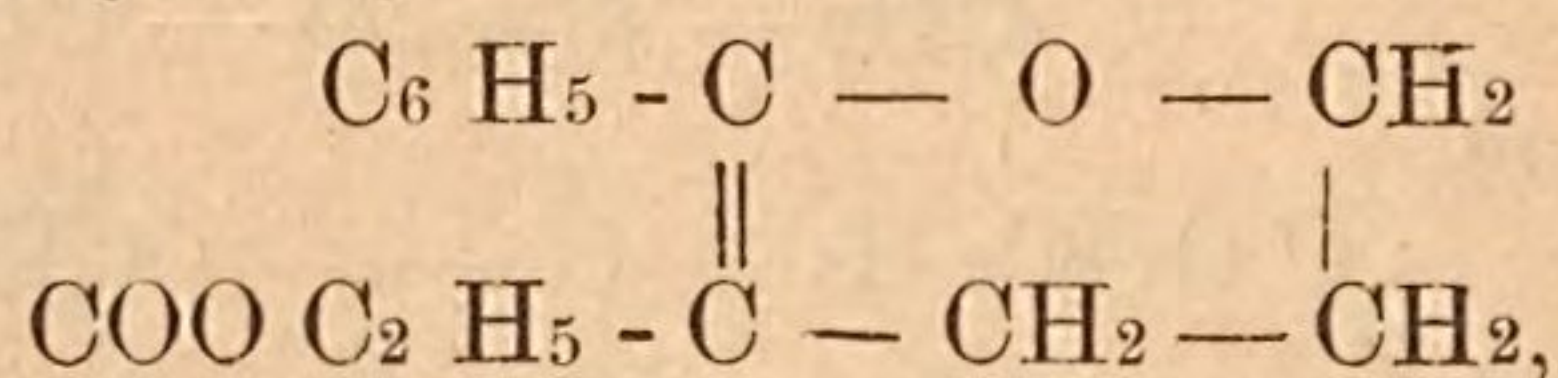
Die freie Benzoyltrimethylencarbonsäure wird bei der De-
stillation ebenfalls in Kohlensäure und Benzoyltrimethylen

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ gespalten. Trimethylenbromid reagirt

ebenfalls leicht mit der Natriumverbindung des Aethylacet-
essigäthers und Aethylbenzoylessigäthers, in beiden Fällen
unter Bildung von Dehydrohexonderivaten nämlich Aethyl-
methyldehydrohexoncarbonsäureäther,



und Aethylphenyldehydrohexoncarbonsäureäther



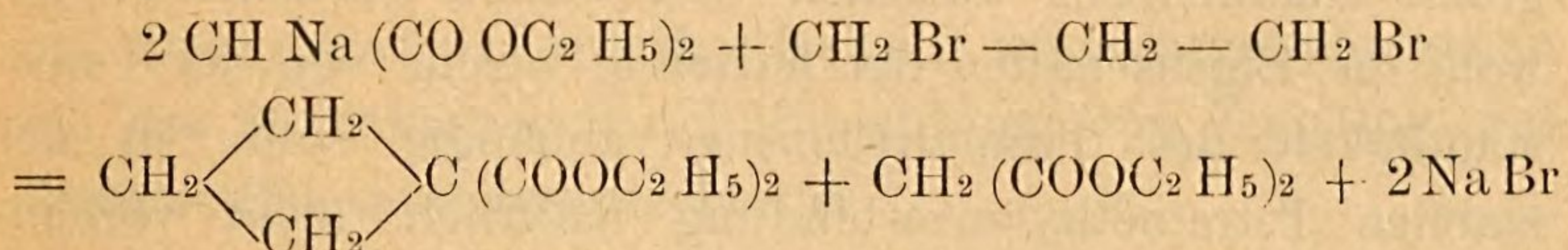
während keine Spur von den isomeren Tetramethylen-
Derivaten gebildet wird. Die durch die Verseifung dieser
Aether gewonnenen Säuren scheiden bei der Destillation

Methyldehydrohexon $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$
 $\parallel$
 $\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ resp. Phenyl-

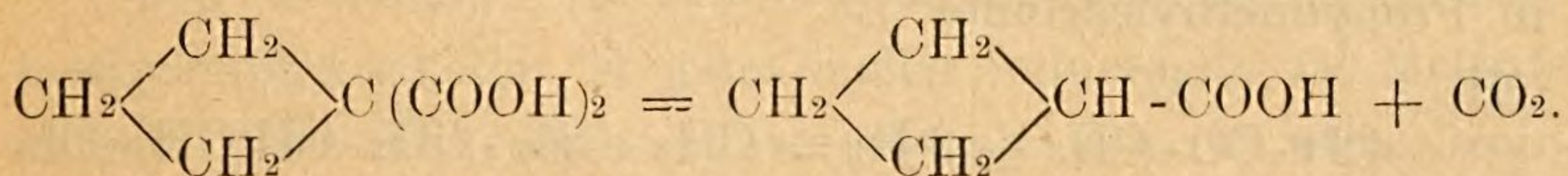
dehydrohexon $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$
 $\parallel$
 $\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ aus.

Da es somit nicht möglich ist, auf diese Weise Ketonabkömmlinge vom Tetramethylen, entsprechend dem Acetyltrimethylen (Trimethylenmethylketon) und dem Benzoyltrimethylen (Trimethylenphenylketon) zu erhalten, so erschien es mir interessant zu versuchen, diese Substanzen von Tetramethylencarbonsäure darzustellen, um so directe Beziehungen zwischen diesen beiden Ketonreihen feststellen zu können.

Trimethylenbromid reagirt mit der Natriumverbindung des Aethylmalonsäureäthers unter Bildung von Aethyltetramethylendicarbonsäureäther *)



Dieser Aether liefert bei der Verseifung die entsprechende zweibasische Säure, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und Tetramethylencarbonsäure zerfällt;

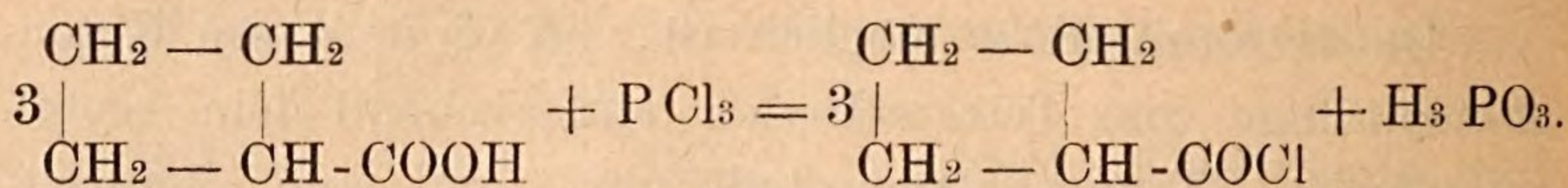


In Folge der Bildung von grossen Quantitäten des Aethylpentontetracarbonsäureäthers bei der obigen Reaction ist die gewonnene Ausbeute an Tetramethylencarbonsäure gering und betrug nur 130 gr aus 1 Kilo Malonsäureäther.

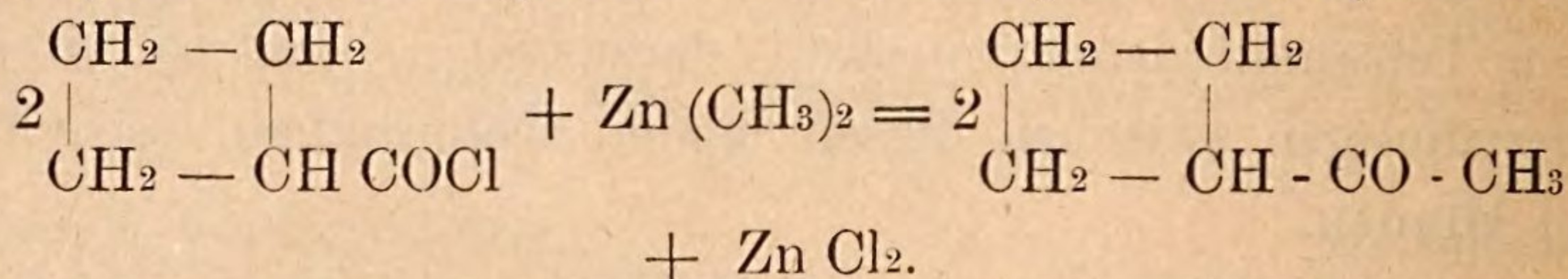
Tetramethylencarbonsäurechlorid wird gewonnen nach der Methode von Freund und Gudemann **) durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Tetramethylencarbonsäure

*) Trans. Chem. Soc. 1887, **51**, I.

**) Berl. Berichte XXI, 2696.

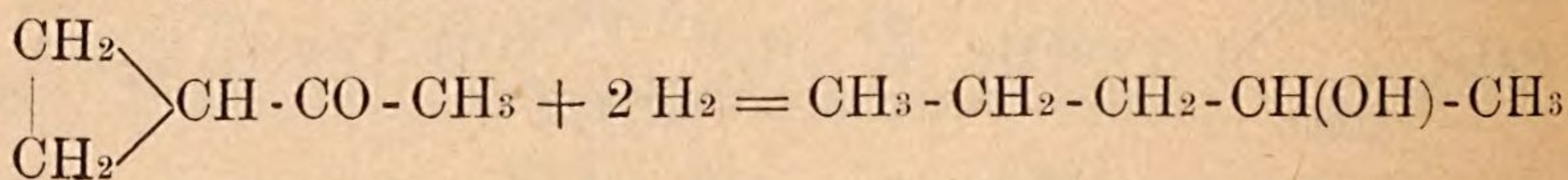


Tetramethylen-carbonsäurechlorid reagirt leicht mit Zinkmethyl unter Bildung von Tetramethylenmethylketon:

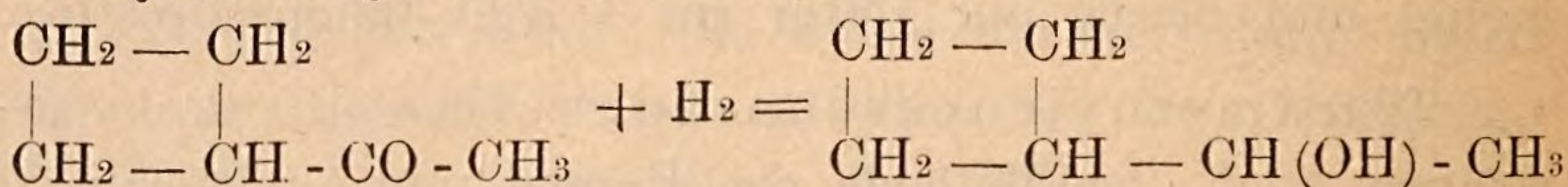


Diese Verbindung siedet bei 134° , ungefähr 22° höher als Trimethylenmethylketon (Sdpkt. 112°). Es besteht eine grosse Aehnlichkeit zwischen den beiden Substanzen, obwohl die Eigenschaften der letzteren, welche von der Unbeständigkeit des Trimethylenrings abhängig sind, in der stabilen Tetramethylenverbindung natürlich nicht vorhanden sind.

In ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel unterscheiden sich beispielsweise die beiden Ketone. Während Trimethylenmethylketon durch Natrium in wässerig ätherischer Lösung in Propylmethylcarbinol *)



verwandelt wird, wird das Tetramethylenmethylketon unter genau denselben Umständen in das entsprechende Tetramethylenmethylcarbinol überführt:



Andere Reagentien wiederum, wie rauchende Bromwasserstoffsäure und siedende Salzsäure, welche so leicht den Trimethylenring sprengen, scheinen durchaus keine

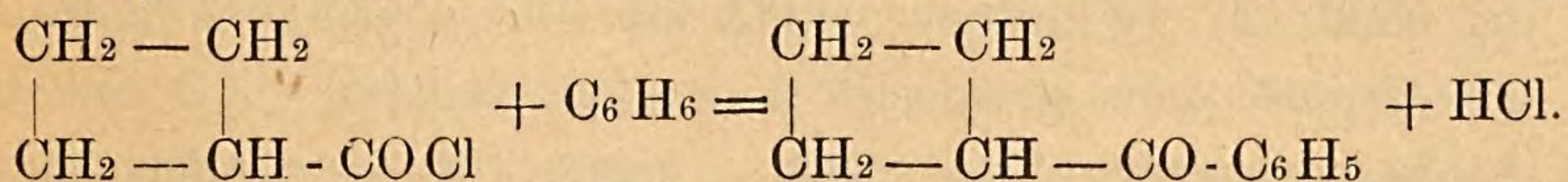
*) Trans. Chem. Soc. 1891, 57, 874.

Wirkung auf Tetramethylenmethylketon auszuüben. Colman und Perkin *) gewannen durch Destillation von Tetramethylencarbonsäure mit Aetzkalk eine Substanz vom Siedepunkt $136-7^{\circ}$, deren Analyse mit der Formel $C_6H_{10}O$ übereinstimmende Zahlen ergab. Sie roch stark nach Pfeffermünz, verband sich leicht mit Natriumbisulfit und besass im Allgemeinen Eigenschaften, welche die Verfasser zu dem Schlusse führten, dass Tetramethylenmethylketon vorlag. Es bleibt kein Zweifel, dass diese Substanz identisch ist mit dem durch Einwirkung von Tetramethylencarbonsäurechlorid auf Zinkmethyl gewonnenen Product.

Tetramethylenäthylketon wird dargestellt genau wie das Methylketon, durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Tetramethylencarbonsäurechlorid.

Dieses Keton verbindet sich mit Natriumbisulfit unter Bildung von schönen glänzenden Prismen, und ist daher wie Butyron eine Ausnahme zu der von Grimm **) aufgestellten Regel, dass nur Methylketone sich mit Bisulfit verbinden.

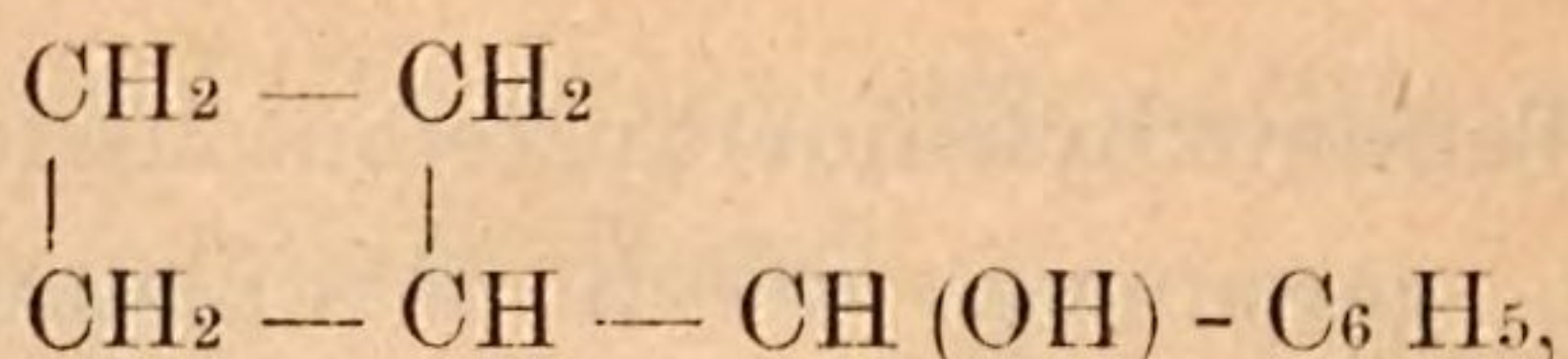
Das Verhalten von Trimethylenphenylketon und Tetramethylenphenylketon ist ganz analog demjenigen der Methylketone. Das Tetramethylenphenylketon kann leicht gewonnen werden durch Behandlung einer Lösung von Tetramethylencarbonsäurechlorid in Benzol mit Chloraluminium.



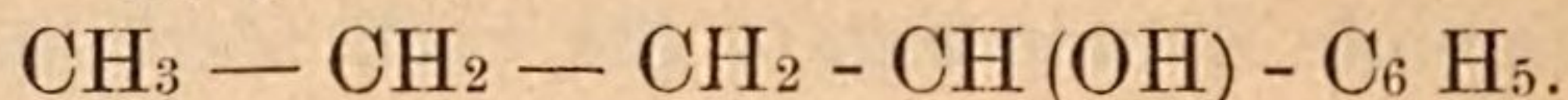
Es ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt $258-9^{\circ}$ oder ungefähr 18° höher als das entsprechende Trimethylenphenylketon (Sdpt. $239-40^{\circ}$, 720 mm). Bei der Reduction liefert es Tetramethylenphenylcarbinol,

*) Trans. Chem. Soc. 1887, 51, 237.

**) Ann. Chem. Pharm. 157, 262.



wogegen Trimethylenphenylketon unter ähnlichen Bedingungen in Propylphenylcarbinol verwandelt wird. *)



In ihrem Verhalten gegen rauchende Bromwasserstoffsäure unterscheiden sich diese Ketone wiederum, und unter diesen Umständen giebt Trimethylenphenylketon Benzoylpropylbromid $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{Br.}$, wohingegen Tetramethylenphenylketon durch dieses Reagenz nicht angegriffen wird.

Die magnetische Rotations- und auch die specifischen Gewichtsbestimmungen, welche durch W. H. Perkin sen. ausgeführt wurden, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, haben werthvolle Beweise geliefert zur Unterscheidung von Derivaten mit geschlossener Kette und den isomeren ungesättigten Verbindungen. Diese Rotationen zeigen deutlich, wie ähnlich diese Tetramethylenverbindungen den gewöhnlichen gesättigten Verbindungen der Fettreihe sind, welche zwei Wasserstoffatome mehr enthalten.

*) Trans. Chem. Soc. 1889, 59, 885.

Experimenteller Teil.

Tetramethylenmonocarbonsäure.

Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Säure sind kurz beschrieben worden von Perkin.*) Zur Darstellung grösserer Quantitäten dieser Säure erwies sich folgende Methode als die beste:

320 gr Aethylmalonsäureester wurden in einer Lösung von 46 gr Natrium in 550 gr absolutem Alkohol aufgelöst, 210 gr Trimethylenbromid hinzugefügt und das Ganze stehen gelassen, bis die bald eintretende, ziemlich heftige Reaction vorüber war. Nach dem Abdestilliren des Alkohols am Wasserbad wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Es blieb ein dickes Oel, welches aus einer Mischung von Aethyltetramethylen dicarbonsäureester, Aethylpentontetracarbonsäureester und unverändertem Aethylmalonsäureester bestand. Dieses Oel wurde mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der farblose ölige Rückstand durch fractionirte Destillation gereinigt.

*) Trans. Chem. Soc. 1887, 51, 1.

Die Fraction 180 –240° wurde durch zweistündiges Kochen mit dem Doppelten der berechneten Menge von alkoholischem Kali verseift, der Alkohol grossentheils abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und dann die Tetramethylen dicarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen dieser ätherischen Lösung mit Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und die zurückgebliebene Dicarbonsäure durch Destillation in Kohlensäure und Monocarbonsäure zerlegt. Durch fractionirte Destillation wurde diese rohe Monocarbonsäure gereinigt, wobei aus 1 Kilo Aethylmalonsäureester ungefähr 130 gr reine Tetramethylenmonocarbonsäure vom Siedepunkt 192—7° erhalten wurden = 40% der theoretischen Ausbeute. Freund und Gudemann*) erhielten nach einem ähnlichen Verfahren nur 8% der theoretischen Ausbeute.

Herr Dr. Walker war so freundlich, die Dissociations-Constanten für das electrische Leitvermögen der Tetramethylen dicarbonsäure und Tetramethylenmonocarbonsäure mit folgenden Werthen zu bestimmen:

Tetramethylen dicarbonsäure [1 : 1]	K = 0,0834
Tetramethylenmonocarbonsäure	K = 0,00182.

Tetramethylen carbonsäurechlorid.

Diese Substanz, welche nach dem Verfahren von Freund und Gudemann**) nur in geringer Menge gewonnen wird, wurde in besserer Ausbeute nach folgendem Verfahren erhalten :

20 gr. reine Säure und 11 gr. frisch destillirtes Phosphor trichlorid wurden im Oelbad eine halbe Stunde lang

*) Berl. Berichte XXI, 2694.

**) Berl. Berichte XXI, 2696.

erhitzt und die Temperatur so regulirt, dass die Mischung eben kochte. Das Product wurde dann vorsichtig von der Phosphorigsäure abgegossen und zweimal fractionirt. Auf diese Weise wurden 20 gr. reines Tetramethylencarbonsäurechlorid vom Siedepunkt $137-9^{\circ}$ gewonnen (Freund und Gudemann geben den Siedepunkt mit $142-3^{\circ}$ an).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2021 gr. Substanz gaben 0,2455 gr. Ag Cl.

Theorie	Gefunden
$C_5 H_7 O Cl$	
Cl 29,95 %	30,07 %

Tetramethylenmethylketon.

Dieser Körper wurde leicht nach folgender Vorschrift erhalten:

15 gr. Zinkmethyl wurden mit 50 gr. sorgfältig getrocknetem Aether vermischt, 18 gr. Tetramethylencarbonsäurechlorid langsam zugesetzt, die Temperatur durch Kühling unter 30° gehalten und jede Vorsicht beobachtet, um Luft und Feuchtigkeit, so viel als möglich, abzuschliessen. Nach Verlauf einer halben Stunde wurde Wasser vorsichtig hinzugefügt, die Mischung einige Zeit stehen gelassen, die ätherische Lösung verdampft und das übrig gebliebene fast farblose Oel durch Destillation im Dampfstrom gereinigt. Das Destillat wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt, mehrere Male mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdampft und das rohe Keton auf folgende Weise gereinigt:

Um die Spuren von Methyltetramethylencarbonsäureester zu entfernen (entstanden durch die Einwirkung von $Zn(OC H_3)_2$ auf das Tetramethylencarbonsäurechlorid, Seite 68) wurde das Oel in alkoholischer Lösung mit einer geringen Quantität reinem Kaliumhydrat versetzt, das Keton durch Zusatz von Wasser ausgefällt, mit Aether ausgezogen,

die ätherische Lösung mit Wasser gut ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und das zurückgebliebene Oel der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurden ungefähr 11,6 gr. farbloses, bei 134° (738 mm) constant siedendes Oel gewonnen.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

0,1024 gr	Substanz	gaben	0,0977 gr	H ₂ O	und	0,2744 gr	CO ₂
0,1365 gr	„	„	0,1282 gr	„	„	0,3670 gr	„
				Theorie			
				C ₆ H ₁₀ O	Gefunden		
C	73,47 %		73,08 %	73,32 %			
H	10,20 %		10,60 %	10,43 %			

Tetramethylenmethylketon ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches Oel, von starkem Pfefferminzgeruch; es verbindet sich sehr leicht mit Natriumbisufit zu einer schön kristallinischen Verbindung, welche im Aussehen dem aceton-schwefligsauren Natrium gleicht.

Die Dichte und die magnetischen Rotations-Erscheinungen ergaben folgende Resultate:

Dichte: — $d_{4^{\circ}/4^{\circ}} = 0,9160$; $d_{5^{\circ}/5^{\circ}} = 0,9155$; $d_{10^{\circ}/10^{\circ}} = 0,9106$; $d_{15^{\circ}/15^{\circ}} = 0,9065$; $d_{20^{\circ}/20^{\circ}} = 0,9028$; $d_{25^{\circ}/25^{\circ}} = 0,8994$.

Magnetische Rotationen:

t.	Sp. Rotation	Mol. Rotation
15,5°	0,9837	5,911
15,5	0,9823	5,902
15,5	0,9808	5,893
16,5	0,9852	5,924
16,5	0,9837	5,915
19,7	0,9754	5,880
19,7	0,9792	5,903
19,7	0,9784	5,898
19,7	0,9754	5,880
Durchschnitt 17,6	0,9805	5,901

Vergleicht man die magnetische Rotation von Tetramethylenmethylketon mit derjenigen des um zwei Wasserstoffatome reicheren Ketons, nämlich Methylbutylketon $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, so findet man, dass das erstere sogar geringere Rotation hat als das letztere, und zwar:

Methylbutylketon (ber.)	6,522
— H_2 wegen der Differenz der Zusammensetzung	0,508
	6,014
Tetramethylenmethylketon	5,901
	Differenz 0,113

Das beweist, dass Tetramethylenmethylketon keine ungesättigte Substanz ist, weil ungesättigte Substanzen regelmässig viel höhere Rotationen haben als die entsprechenden gesättigten Substanzen. *)

Tetrametylenmethylketoxim.

5 gr. Keton in Methylalkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 13 gr. reinem Kaluimhydrat in Methylalkohol versetzt, dann eine konzentrierte wässerige Lösung von 5,3 gr. Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt und das Ganze 15 Stunden stehen gelassen. Zu diesem Produkt wurden Wasser und verdünnte Salzsäure gegeben und das Oxim ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde sodann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und das rückständige ölige Oxim durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt.

Fast die ganze Menge ging zwischen 194° und 195° als ein farbloses Oel über, welches nach kurzem Stehen vollständig erstarrte. Die, auf Thonteller von der anhaftenden Mutterlauge befreiten Krystalle wurden als dicke farblose Prismen aus Wasser erhalten.

*) Perkin sen., Trans. Chem. Soc. 1889, 55, 733.

Die Analyse dieser Substanz ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter vermindertem Druck, folgende Zahlen:

0,1166 gr Substanz gaben 0,1064 gr H₂O und 0,2274 gr CO₂
 0,1309 gr „ „ 13,7 cc. N; bei 13° und 755 mm.

Theorie		Gefunden
C ₆ H ₁₁ NO		
C	63,72 %	63,71 %
H	9,73 %	10,14 %
N	12,39 %	12,25 %

Tetramethylenmethylketoxim schmilzt bei 59—60° und besitzt in ausgeprägtem Masse den Geruch, welcher dem Oxim eigen ist.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und heissem Wasser, schwerer in kaltem Wasser; leicht löst es sich auch in konzentrierter Salzsäure und in mässig konzentrierter Natronlauge. Lässt man die wässrige Lösung langsam erkalten, so krystallisirt das Ketoxim in schönen farblosen sechsseitigen Prismen aus.

Tetramethylenmethylcarbinol.

Die Reduction des Tetramethylenmethylketons zu dem entsprechenden secundären Alkohol erfolgt leicht durch Einwirkung von Natrium in einer wasserhaltigen ätherischen Lösung.

Eine gesättigte wässrige Lösung von Natriumhydrat wurde mit einer Lösung von 10 gr reinem Keton in 100 gr Aether überschichtet, dazu überschüssiges Natrium und kleinen Quantitäten Wasser zugegeben und die Reaction durch Kühlen mit Wasser gemässigt. Die ätherische Lösung wurde mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt, mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether ver-

dampft und der ölige Rückstand durch fractionirte Destillation gereinigt. Fast das Ganze ging bei 140—150° über. Durch wiederholte Destillation wurde ein farbloses, bei 144—5° konstant siedendes Oel gewonnen. Dieses gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,1942 gr Substanz gaben 0,2142 gr H₂O und 0,5071 gr CO₂.

Theorie		Gefunden
C ₆ H ₁₂ O		
C	72,00%	71,78%
H	12,00%	12,25%

Tetramethylenmethylcarbinol ist eine bei 144—5° konstant siedende, leichtflüssige Sustanz, von starkem, dem Menthol sehr ähnlichen Geruch.

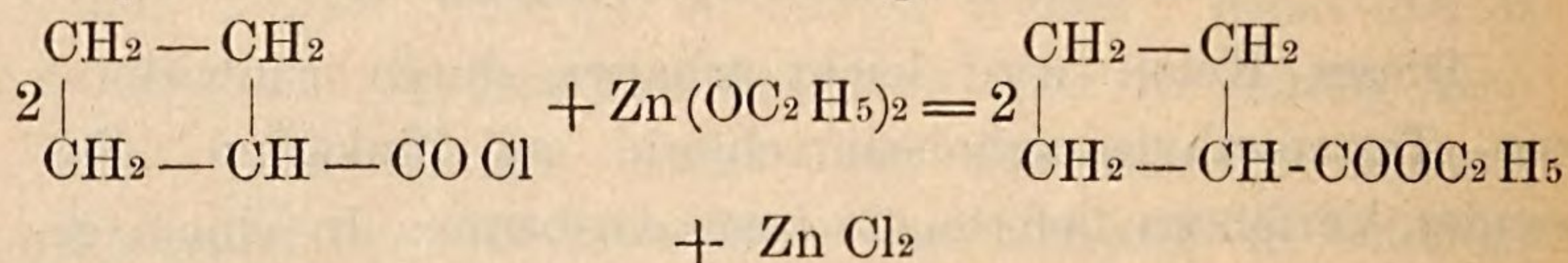
Tetramethylenaethylketon.

Dieses Keton wird leicht erhalten durch Einwirkung von Tetramethylencarbonsäurechlorid auf Zinkäthyl. Folgendes Verfahren lieferte die beste Ausbeute: In einem geräumigen, mit trockener Kohlensäure gefüllten Kolben wurden 100 gr absolut trockener Aether und 30 gr Zinkäthyl gegeben und sodann nach und nach 50 gr Tetramethylen-carbonsäurechlorid zugetropft. Zunächst war keine Einwirkung zu bemerken; erst nach einigen Minuten erwärmte sich das Gemisch und es trat eine heftige Reaction ein, so dass zeitweise mit Wasser gekühlt werden musste. Sobald die Umsetzung beendet war, wurde vorsichtig Wasser hinzugefügt, die ätherische Lösung abgehoben, der Aether verdampft und das zurückgebliebene Oel mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und das rohe Keton fractionirt. Die Elementaranalyse des bei 153° konstant siedenden Products lieferte folgende Zahlen:

0,2036 gr Substanz gaben 0,1860 gr H₂O und 0,5300 gr CO₂
 0,1026 gr „ „ 0,0954 gr „ „ 0,2672 gr „

	Theorie	Gefunden	
	C ₇ H ₁₂ O	⏟	
C	75,00 %	70,99 %	71,02 %
H	10,72 %	10,14 %	10,33 %

Diese Analysen weisen gegen die Formel ein Minus von 4% Kohlenstoff und 0,5% Wasserstoff auf, und lange fand ich keine Erklärung für diese Differenz. Schliesslich fand sich, dass die Substanz eine beträchtliche Menge von Aethyl-tetramethylencarbonsäureäther enthielt, deren Entstehung wohl der Einwirkung des Tetramethylencarbonsäurechlorid auf das in dem verwendeten Zinkaethyl enthaltene Zink-aethylat zuzuschreiben ist, wie folgt:



Da dieser Aether fast denselben Siedepunkt hat wie das Keton, so war eine Trennung durch fractionirte Destillation nicht zu erreichen. Um das reine Keton aus dieser Mischung zu gewinnen, wurde das Oel mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali versetzt, das Produkt mit Wasser vermischt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der ölige Rückstand durch fractionirte Destillation gereinigt.

Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge bei 154—7° über. Bei wiederholter Destillation wurde ein farbloses Oel vom Siedepunkt 155—6° gewonnen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1529 gr Substanz gaben 0,1528 gr H₂O und 0,4199 gr CO₂

	Theorie		Gefunden
	$C_7 H_{12} O$		
C	75,00 %		74,89 %
H	10,72 %		11,10 %

Tetramethylenaethylketon ist ein farbloses, leichtflüssiges Oel von starkem Pfefferminzgeruch. Es siedet bei 155—6° und ist weniger löslich in Wasser als das entsprechende Methylketon. Eine Dampfdichtebestimmung dieser Substanz nach der Hofmann'schen Methode in Anilindampf ergab:

	Theorie
	$C_7 H_{12} O$
Gefunden	
D 3,6	D 3,8

Die Dichte und magnetische Rotationsbestimmung von Tetramethylenaethylketon ergaben folgende Resultate:

Dichte: — $d_{4^{\circ}/4^{\circ}} = 0,9094$; $d_{5^{\circ}/5^{\circ}} = 0,9086$; $d_{10^{\circ}/10^{\circ}} = 0,9044$; $d_{15^{\circ}/15^{\circ}} = 0,9004$; $d_{20^{\circ}/20^{\circ}} = 0,8970$; $d_{25^{\circ}/25^{\circ}} = 0,8934$.

Magnetische Rotationen:

t.	Sp. Rotation	Mol. Rotation
17,0°	1,0052	6,963
17,0	0,9990	6,922
17,0	1,0012	6,936
19,0	0,9988	6,923
19,0	0,9988	6,923
19,0	0,9921	6,877
19,0	0,9861	6,836
Durchschnitt 18,1	0,9972	6,911

Tetramethylenaethylketon hat, ebenso wie das Methylketon eine geringere Rotation, als das entsprechende um zwei Wasserstoffatome reichere Keton (Butyron), nach folgender Untersuchung:

Magnetische Rotation von Butyron	7,489
— H ₂ , Unterschied in der Zusammensetzung . .	0,508
	6,981
Tetramethylenaethylketon	6,911
	Differenz 0,070

Natriumbisulfitverbindung.

Mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, löste sich Tetramethylenaethylketon allmählich auf und es scheidet sich nach einigem Stehen die Bisulfitverbindung in schönen glänzenden Prismen aus. Diese wurden gesammelt, mit Wasser gewaschen, auf Thonteller und dann über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1498 gr. Substanz gaben 0,0518 gr. Na₂SO₄.

Theorie	Gefunden
C ₇ H ₁₂ O, Na HSO ₃	
Na 10,65%	11,18%.

Diese Substanz ist in Wasser ziemlich löslich; mit verdünnter Schwefelsäure oder Natriumcarbonatlösung erwärmt, zersetzt sie sich unter Ausscheidung eines Oels, welches augenscheinlich das wieder entstandene Keton ist. Grimm*) stellt fest, dass nur Methylketone mit Ausnahme von Butyron sich mit Natriumbisulfit verbinden, Tetramethylenaethylketon ist auch eine Ausnahme von dieser Regel.

Tetrametylenaethylketoxim.

7 gr. Keton wurden in einer methylalkoholischen Lösung von 15 gr. reinem Kaliumhydrat aufgelöst, 6 gr. Hydroxylaminhydrochlorid in möglichst wenig Wasser gelöst, zugesetzt und das Ganze 15 Stunden stehen gelassen. Dieses

*) Ann. Chem. Pharm. 157, 262.

Produkt wurde mit Wasser und Salzsäure versetzt, mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und das rückständige Oel durch fractionirte Destillation gereinigt.

Tetramethylenaethylketoxim ist ein dickes farbloses Oel vom Siedepunkt 208—9° (750 mm); es erstarrt selbst nicht nach langem Stehen. In Salzsäure ist es leicht löslich und beim Erwärmen zersetzt sich diese salzsaure Lösung schnell unter Rückbildung des Ketons. Die Analyse des sorgfältig gereinigten Oxims ergab folgende Zahlen:

0,1248 gr. Substanz gaben 0,1178 gr. H₂O und 0,3011 gr. CO₂
0,1369 gr. „ „ 13,3 c. c. N; bei 15.5° und 748 mm.

Theorie		Gefunden
C ₇ H ₁₃ NO		
C	66,14%	65,97%
H	10,24%	10,48%
N	11,02%	11,15%

Tetramethylenaethylcarbinol.

Um diesen secundären Alkohol darzustellen, versuchte ich zunächst die Einwirkung von Natriumamalgam auf verdünnte alkoholische Lösung von Tetramethylenaethylketon; 29 gr. Keton wurden in 80 gr. Alkohol aufgelöst, dann Wasser zugesetzt, bis eine sehr schwache Trübung eintrat, die Lösung mit 1200 gr. 2½% Natriumamalgam in Mengen von ungefähr 200 gr. behandelt und die Reaction durch gelegentlichen Zusatz von verdünntem Alkohol gefördert. Nach völliger Zersetzung des Amalgams wurde das Produkt mit Wasser vermischt, das Quecksilber abgegossen und die Lösung mehrere Male mit Aether ausgezogen. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Kaliumcarbonat und

Verdampfen der ätherischen Lösung, blieb ein farbloses Oel vom Siedepunkt $155-6^{\circ}$. Die Analyse ergab mit der Formel $C_7H_{12}O$ übereinstimmende Zahlen, welche beweisen, dass keine Reduktion stattgefunden hatte, und in der That wurde beinahe die ganze Menge des Ketons unverändert wiedergewonnen.

Nach diesem eigenthümlichen Resultat wurden keine weiteren Versuche der Einwirkung von Natriumamalgam auf Tetramethylenaethylketon angestellt, da sich ergab, dass es mit grosser Leichtigkeit vermittelst Natrium in wässerig-ätherischer Lösung zu Carbinol reducirt werden kann.

Zu 24 gr. Keton, in 300 c. c. Aether gelöst und über eine gesättigte wässerige Natriumhydratlösung geschichtet, wurde allmählich ein grosser Ueberschuss von Natrium gegeben. Während der Reduktion schied sich eine beträchtliche Menge von Natriumsalz aus, wahrscheinlich die Natriumverbindung des Carbinols, welche Verbindung durch Zusatz von Wasser leicht zersetzt wurde. Sobald die letzten Spuren von Natrium verschwunden waren, wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether verdampft und der fast farblose Rückstand unter verminder-tem Druck destillirt.. Die Hauptmenge ging bei 120° (290 mm.) über. Diese Fraction zeigte bei wiederholter Destillation unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt 162° (754 mm.). Die Ausbeute war reichlich 20 gr. Die Substanz wurde nochmals fractionirt und ergab dann bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1183 gr. Substanz gaben 0,1320 gr. H_2O und 0,3189 gr. CO_2

Theorie		Gefunden
$C_7H_{14}O$		
C	73,68 %	73,52 %
H	12,27 %	12,39 %

Tetramethylenaethylcarbinol ist ein farbloses, angenehm riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel vom Siedepunkt 162°. Die Dichte und magnetische Rotationsbestimmung ergaben folgende Resultate:

Dichte — $d_{4^{\circ}/4^{\circ}} = 0,9092$; $d_{5^{\circ}/5^{\circ}} = 0,9083$;
 $d_{10^{\circ}/10^{\circ}} = 0,9044$; $d_{15^{\circ}/15^{\circ}} = 0,9007$; $d_{20^{\circ}/20^{\circ}} = 0,8974$;
 $d_{25^{\circ}/25^{\circ}} = 0,8945$.

Magnetische Rotationen:

t.	Sp. Rotation	Mol. Rotation
18,4°	1,0384	7,319
18,4	1,0445	7,368
18,4	1,0394	7,327
18,4	1,0363	7,303
19,0	1,0347	7,297
19,0	1,0371	7,317
19,0	1,0378	7,321
19,0	1,0378	7,321
20,0	1,0386	7,329
20,0	1,0377	7,322
20,0	1,0407	7,346
Durchschnitt 18,8	1,0384	7,325

Ein Vergleich dieser Zahlen zeigt, dass das Verhältniss zwischen Tetramethylenaethylketon und Tetramethylenaethylcarbinol sehr ähnlich ist demjenigen zwischen einem Keton und einem secundären Alkohol der Fettreihe, nämlich:

Magnetische Rotation von Isopropyl Alcohol	. 4,019
„ „ „ Aceton	 3,514
	Differenz 0,505

Magnetische Rotation von Tetramethylenaethyl-	
carbinol	 7,325
„ „ „ Tetramethylenaethyl-	
keton	 6,911
	Differenz 0,414

Tetramethylenaethylcarbinylacetat.

5 gr. reines Carbinol wurden 15 Minuten lang mit 15 gr. Essigsäureanhydrid behandelt, das Produkt destillirt und dann sehr sorgfältig fractionirt, um das Acetat so vollständig wie möglich von dem unveränderten Anhydrid zu trennen. Nach viermaligem Fractioniren wurde ein farbloses Oel vom Siedepunkt 178—9° gewonnen, welches bei der Analyse folgendes Resultat ergab :

0,1158 gr. Substanz gaben 0,1071 gr. H_2O und 0,2912 gr. CO_2 .

Theorie		Gefunden
$\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{O}_2$		
C	69,23%	68,58%
H	10,26%	10,27%

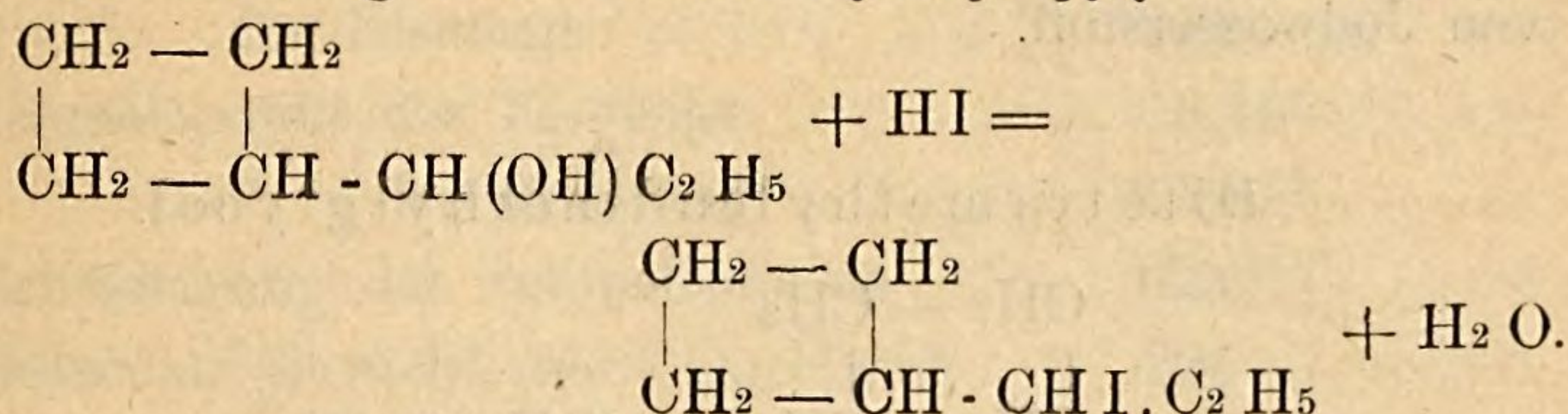
Tetramethylenaethylcarbinylacetat ist ein farbloses Oel, welches den charakteristischen Geruch der Acetate der höheren Alkohole der Fettreihe besitzt. Es wird leicht verseift durch Kochen mit wässerigem Kaliumhydrat.

Die bei der Verseifung entstandene Essigsäure wurde quantitativ nach folgendem Verfahren bestimmt:

1,2511 gr. Substanz wurden mit 150 c. c. Kaliumhydratlösung von bekanntem Gehalt 6 Stunden lang gekocht, abgekühlt und die Lösung durch Zusatz von Schwefelsäurelösung von bekanntem Gehalt titirt. 83,1 c. c. Kaliumhydratlösung (1 c. c. = 0,00559 gr. KOH) war bei der Verseifung verbraucht worden, dieses entspricht 39,65 % Essigsäure, während $\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{O}_2$ bei der Verseifung 38,46 % Essigsäure verlangt. Dieses Resultat beweist, dass trotz sorgfältigen Fractionirens das Acetat wahrscheinlich noch Spuren von Essigsäureanhydrid enthielt. Dies erklärt den kleinen Ausfall von Kohlenstoff, der in der Elementaranalyse gefunden wurde.

Tetramethylenpropyljodid.

Tetramethylenaethylcarbinol reagiert leicht mit Jodwasserstoff unter Bildung von Tetramethylenpropyljodid, nämlich:



7,5 gr. reines Carbinol wurden mit 40 gr. rauchendem Jodwasserstoffsäure geschüttelt (Sp. G. 1,96), die Mischung, welche sehr warm wurde, über Nacht stehen gelassen und dann einige Minuten bis zum Sieden erhitzt. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, in Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit Wasser und Schwefligsäure gut gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der etwas bräunliche ölige Rückstand durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Auf diese Weise wurde ein farbloses Oel vom Siedepunkt 105—7° (80 mm) gewonnen, das bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

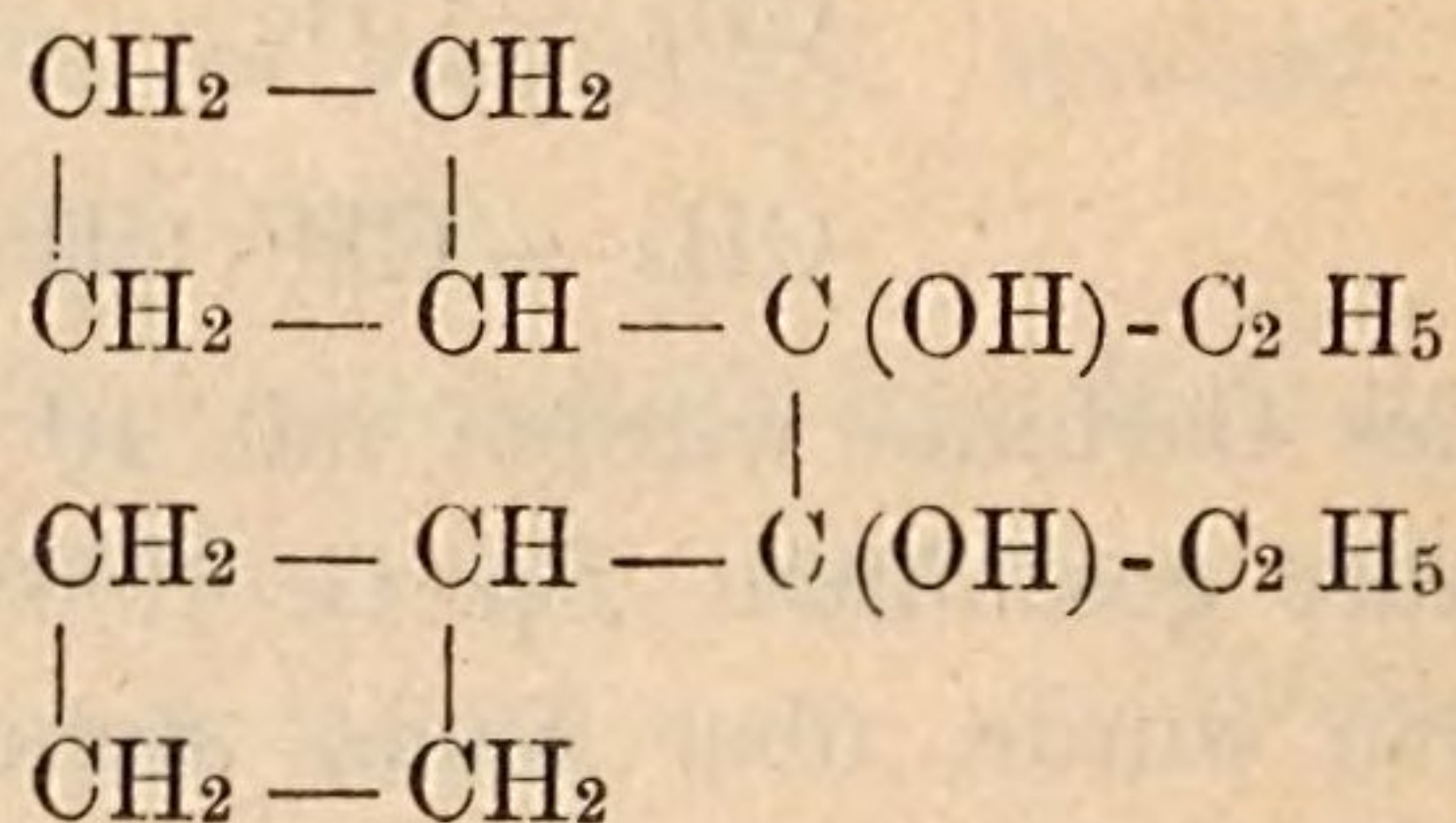
0,2915 gr. Substanz gaben 0,2998 gr. Ag I.

Theorie	Gefunden
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{I}$	
I 56,69 %	55,62 %

Tetramethylenpropyljodid ist ein dickes farbloses Oel von dem, dem Hexyljodid sehr ähnlichen, Geruch. Rein kann es in kleinen Quantitäten unter gewöhnlichem Druck mit nur geringer Zersetzung destillirt werden; die rohe Substanz aber lässt sich durch Fractioniren unter gewöhnlichem Druck nicht reinigen. Selbst bei dem Fractioniren des Rohprodukts unter vermindertem Druck scheint sich eine ge-

ringe Menge zu zersetzen, wie obige Analyse zeigt. Das reine Jodid wird dem Licht ausgesetzt bald braun. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Jodid unter Bildung von Jodwasserstoff.

Ditetramethylendiaethylglycol.



Die Reduktion des Tetramethylenaethylketons in wässrig-ätherischer Lösung mittelst Natrium wurde in zwei Versuchen ausgeführt; beim ersten wurde eine nahezu theoretische Ausbeute von Tetramethylenaethylcarbinol erhalten, während beim zweiten, welcher anscheinend unter genau denselben Bedingungen verlief, eine verhältnissmässig kleine Quantität Carbinol gewonnen wurde. Bei der Destillation unter vermindertem Druck wurde eine beträchtliche Fraction vom Siedepunkt 220—3° (100 mm) erhalten, welche beim Stehen fast gänzlich erstarrte. Diese Krystalle werden auf Thonteller von der öligen Mutterlauge befreit, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt (I). Die Substanz wurde dann aus Ligroin umkrystallisirt und nochmals analysirt (II).

I 0,1392 gr. Substanz gaben 0,1447 gr. H₂O und 0,3790 gr. CO₂
 II 0,1525 gr. „ „ 0,1596 gr. H₂O „ 0,4155 gr. CO₂

Theorie		Gefunden	
C ₁₄ H ₂₆ O ₂		I	II
C	74,34 %	74,26 %	74,31 %
H	11,50 %	11,55 %	11,41 %

Das Molecular - Gewicht wurde nach der Raoult'schen Methode in Eisessig mit folgenden Resultaten bestimmt:

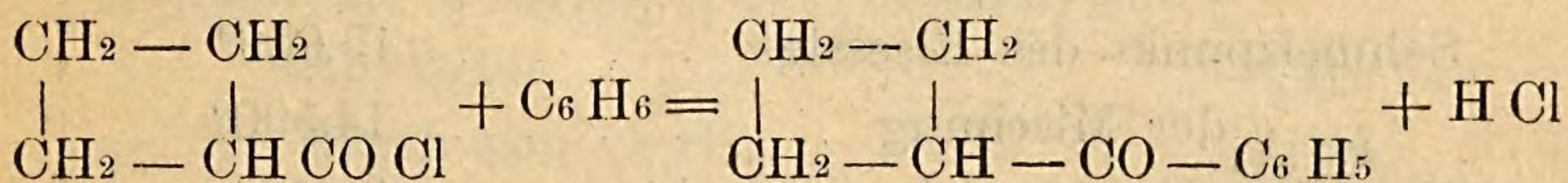
Gewicht der Substanz	0,4643 gr.
„ des Eisessigs	24,35 gr.
Schmelzpunkt des Eisessigs	16,19°
„ der Mischung	15,87°
Erniedrigung des Schmelzpunkts	0,32°
Molecular Gewicht (ber.) C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226
Gefunden	232

Diese Substanz ist daher Ditetramethylendiaethylglycol, das Pinakonderivat des Tetramethylenaethylketons,

Es schmilzt bei 95° und riecht in flüssigem Zustand stark nach Pfefferminz; es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und heissem Ligroin, schwer dagegen in Wasser.

Tetramethylenphenylketon.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn eine Lösung von Tetramethylencarbonsäurechlorid in einem Ueberschuss von Benzol mit Chloraluminium behandelt wird.



Die folgende Methode gab eine gute Ausbeute von Tetramethylenphenylketon:

40 gr. reines Aluminiumchlorid und 100 gr. reines, trockenes Benzol (Thioptenfri) wurden in einem grossen Kolben gemischt und dann eine Lösung von 30 gr. Tetramethylencarbonsäurechlorid in 60 gr. Benzol durch einem Tropftrichter nach und nach hinzugegeben. Die Mischung erwärmte sich und schied Chlorwasserstoff aus. Nachdem das Produkt etwa 15 Minuten gestanden hatte, wurde es eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt und all-

mählich mit Salzsäure enthaltendem Wasser gemischt. Die obere Benzolschicht wurde abgehoben, mit einer wenig verdünnten Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, das Benzol abdestillirt und das rückständige rohe, dunkelgefärbte Keton unter vermindertem Druck destillirt. Es wurde ungefähr 22 gr. farbloses Oel vom Siedepunkt $180-200^{\circ}$ (150 mm) gewonnen und dieses ging beim Fractioniren unter gewöhnlichem Druck fast vollständig zwischen 258° und 259° (740 mm) über.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Zahlen:
0,1280 gr. Substanz gaben 0,0874 gr. H_2O und 0,3859 gr. CO_2

	Theorie	Gefunden
	$C_{11}H_{12}O$	
C	82,50 %	82,22 %
H	7,50 %	7,59 %

Das Moleculargewicht wurde nach der Raoult'schen Methode in Eisessig mit folgenden Resultaten bestimmt:

Gewicht der Substanz	0,9368 gr.
„ des Eisessigs	50,85 gr.
Schmelzpunkt des Eisessigs	$15,009^{\circ}$
„ der Mischung	$14,590^{\circ}$
Erniedrigung des Schmelzpunkts	$0,419^{\circ}$
Moleculargewicht (ber.) $C_{11}H_{12}O$	160
Gefunden	170.

Tetramethylenphenylketon ist ein dickes farbloses Oel, welches ohne Zersetzung bei $258-9^{\circ}$ siedet, beim Stehen aber bald eine licht-gelbliche Färbung annimmt; sein Geruch ist kaum zu unterscheiden von dem des Butylphenylketons.

Die Dichte und magnetische Rotationsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Dichte: — $d_{4^{\circ}/4^{\circ}} = 1,0600$; $d_{5^{\circ}/5^{\circ}} = 1,0591$;
 $d_{10^{\circ}/10^{\circ}} = 1,0551$; $d_{15^{\circ}/15^{\circ}} = 1,0515$; $d_{20^{\circ}/20^{\circ}} = 1,0485$;
 $d_{25^{\circ}/25^{\circ}} = 1,0457$.

Magnetische Rotationen:

t.	Sp. Rotation	Mol. Rotation
16,5 ⁰	1,8234	15,431
16,5	1,8300	15,485
16,5	1,8345	15,523
16,5	1,8330	15,510
18,5	1,8260	15,469
18,5	1,8266	15,474
18,5	1,8314	15,515
18,5	1,8230	15,443
19,5	1,8160	15,391
19,5	1,8136	15,371
19,5	1,8226	15,448
Durchschnitt 18,0	1,8255	15,460

Die magnetische Rotation von Tetramethylenphenylketon kann aus der des entsprechenden Aethylketons berechnet werden, nämlich:

Magnetische Rotation von Tetramethylen-

aethylketon 6,911

— der Werth von C_2H_5 2,046

4,865

+ der Werth von C_6H_5 10,406

Berechnete magnetische Rotation von Tetra-

methylenphenylketon 15,271.

Diese Zahl stimmt mit der wirklich gefundenen, nämlich — 15,460 gut überein.

Tetramethylenphenylketoxim.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine methylalkoholische Lösung von 5 gr. Keton mit einer solchen Lösung

von 8 gr. Kaliumhydrat und einer concentrirten wässerigen Lösung von 3,3 gr. Hydroxylaminhydrochlorid versetzt und diese Mischung 15 Stunden stehen gelassen. Beim Versetzen dieses Produkts mit Wasser schied sich das Oxim in farblosen Nadeln aus. Diese wurden in Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der feste Rückstand durch Umkrystallisation aus 80prozentigem Alkohol gereinigt. Die so gewonnenen schönen farblosen Nadeln gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter vermindertem Druck bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1207 gr. Substanz gaben 0,0832 gr. H_2O und 0,3322 gr. CO_2
 0,1944 gr. „ „ 12,9 c. c. N; bei $9,5^\circ$ und 758 mm.

	Theorie	Gefunden
	$C_{11}H_{13}NO$	
C	75,42%	75,10%
H	7,42%	7,66%
N	8,00%	7,93%.

Tetramethylenphenylketoxim schmilzt bei $91-3^\circ$. Es ist leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in kaltem Ligroin und fast unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in starker Salzsäure in der Kälte; sowie in warmer verdünnter Kaliumhydratlösung.

Reduction von Tetramethylenphenylketon.

Bildung von Tetramethylenphenylcarbinol.

Diese Reduktion wurde genau so ausgeführt wie diejenige der entsprechenden Aethyl- und Methylketone. 36 gr. Tetramethylenphenylketon in Aether aufgelöst und über eine gesättigte wässerige Natriumhydratlösung geschichtet, wurden mit 40 gr. Natrium behandelt; die aetherische Lösung wurde dann mit Salzsäure enthaltendem Wasser gewaschen

und ungefähr 24 Stunden stehen gelassen, bis sich keine Krystalle von Ditetramethylendiphenylglycol mehr ausschieden, abfiltrirt, über Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether verdampft und das rückständige Oel durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Auf diese Weise wurde ein farbloses Oel (21 gr.) vom Siedepunkt 180° (100 mm) gewonnen, dock blieb ein beträchtlicher Rückstand in der Retorte, über den später noch berichtet werden wird. Die Analyse der Substanz vom Siedepunkt 180° (100 mm) ergab folgendes Resultat:

0,1679 gr. Substanz gaben	0,1412 gr. H_2O	und	0,4979 gr. CO_2
0,1409 gr. „ „	0,1188 gr. H_2O	„	0,4188 gr. CO_2
Theorie		Gefunden	
$C_{11}H_{14}O$			
C	81,48%	80,87%	81,06%
H	8,64%	9,34%	9,36%

Das Produkt wurde dann unter gewöhnlichem Druck destillirt, wobei fast das Ganze bei 257° (752 mm) übergang, und dessen Analyse folgende Zahlen gab:

0,1111 gr. Substanz gaben	0,0942 gr. H_2O	und	0,3299 gr. CO_2
0,1734 gr. „ „	0,1436 gr. H_2O	„	0,5123 gr. CO_2
Gefunden:			

C	80,98%	80,57%
H	9,42%	9,20%

Die wiederholte Destillation hatte die Zusammensetzung der Substanz nicht wesentlich verändert. Daraus geht hervor, dass dieser Alkohol bedeutend mehr Wasserstoff enthält, als durch die Formel $C_{11}H_{14}O$ ausgedrückt wird, und dies eigenthümliche Resultat kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass während der Reduktion, der Benzolring theilweise hydriert worden war. Dieses wird bewiesen durch die Bestimmung der magnetischen Rotation:

Dichte: — $d\ 4^{\circ}/4^{\circ} = 1,0309$; $d\ 5^{\circ}/5^{\circ} = 1,0301$;
 $d\ 10^{\circ}/10^{\circ} = 1,0265$; $d\ 15^{\circ}/15^{\circ} = 1,0231$; $d\ 20^{\circ}/20^{\circ} = 1,0201$;
 $d\ 25^{\circ}/25^{\circ} = 1,0175$.

Magnetische Rotationen:

t.	Mol. Rotation	Sp. Rotation
14,0°	1,7043	14,982
14,0	1,6932	14,884
14,0	1,6979	14,926
14,0	1,6964	14,913
16,37°	1,6848	14,833
16,37	1,6926	14,001
16,37	1,6915	14,892
16,37	1,6859	14,842
16,37	1,6903	14,881
Durchschnitt 15,31	1,6930	14,895

Durch die Reduktion des Tetramethylenphenylketons zu dem entsprechenden Carbinol wurde die magnetische Rotation um 0,414 erhöht. Da die Reduktion von Tetramethylenphenylketon sich in genau denselben Grenzen bewegt, kann die magnetische Rotation des Tetramethylenphenylcarbinols berechnet werden, wie folgt:

Magnetische Rotation des Tetramethylen-

phenylketons 15,460

Addition von H₂ an die Carbonylgruppe 0,414

Berechnete Rotation des Tetramethylen-

phenylcarbinols 15,874

Resultat aus obigen Versuchen 14,895

Abweichung 0,979.

Da Benzol eine abnorm hohe Rotation hat, die gesättigten Kohlenwasserstoffe hingegen eine niedrige, so ist obige Abweichung leicht zu erklären durch die Annahme, dass die Substanz eine Verbindung enthielt, in welcher der Benzol-

ring theilweise hydriert war. Versuche über die Einwirkung von Natrium in wässerig-aetherischer Lösung auf andere Benzolderivate, z. B. Acetophenon haben Resultate ergeben, welche deutlich zeigen, dass auch in diesen Fällen der Benzolring theilweise hydriert worden war, obschon die Derivate noch nicht in reinem Zustande*) gewonnen worden waren.

Um das reine Tetramethylenphenylcarbinol zu gewinnen, wurden die Versuche zur Reduktion des Ketons in wässerig-aetherischer Lösung in kleinerem Massstabe wiederholt unter Anwendung der doppelten Quantität Natrium (für H_2). Auf diese Weise wurde ein farbloses Oel gewonnen, welches bei $257-9^\circ$ (750 mm) destillirte und dessen Analyse folgendes Resultat gab:

0,1550 gr. Substanz gaben 0,1240 gr. H_2O und 0,4621 gr. CO_2

Theorie	Gefunden
$C_{11}H_{14}O$	
C 81,48%	81,31%
H 8,64%	8,89%

Tetramethylenphenylcarbinol ist ein dickes, farbloses Oel von einem ähnlichen, jedoch nicht ganz so ausgesprochenen, Geruch, wie der des Phenylmethylcarbinols. Es ist schwer löslich in Wasser; es löst sich nicht, reagirt aber leicht mit koncentrirten wässerigen Lösungen von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff unter Bildung eines dicken Oels, welches wahrscheinlich das entsprechende Bromid resp. Jodid von Benzyltetramethylen ist.

Polymeres des Tetramethylenphenylcarbinols.

Beim Fractioniren des rohen Produkts des Tetramethylen-

*) Perkin und Schloesser, Trans. Chem. Soc. 1890, 57, 955.

phenylcarbinols blieb stets eine dicke gelbe Substanz vom Siedepunkt über 190° (100 mm) in dem Kolben zurück. Die bei mehreren Versuchen gewonnenen kleinen Quantitäten wurden gesammelt und aus einem kleinen Fractionirkolben unter einem Druck von 60 mm schnell destillirt und das dicke Oel vom Siedepunkt von ungefähr 320° mit folgendem Resultat analysirt:

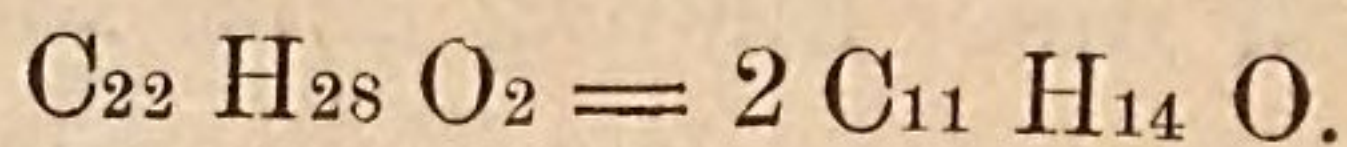
0,1062 gr. Substanz gaben 0,0882 gr. H_2O und 3159 gr. CO_2

	Theorie	Gefunden
	$\text{C}_{22} \text{H}_{28} \text{O}_2$	
C	81,48 %	81,12 %
H	8,64 %	9,22 %

Die Bestimmung des Moleculargewichts nach dem Raoult'schen Verfahren in Eisessig ergab folgendes Resultat:

Gewicht der Substanz	1,2644 gr.
„ des Eisessigs	31,68 gr.
Schmelzpunkt des Eisessigs	$16,14^{\circ}$
„ der Mischung	$15,625^{\circ}$
Erniedrigung des Schmelzpunkts	$0,515^{\circ}$
Molecular-Gewicht, $\text{C}_{22} \text{H}_{28} \text{O}_2$	324
Gefunden	302.

Diese Substanz hat daher die Formel $\text{C}_{22} \text{H}_{28} \text{O}_2$ und muss angesehen werden als ein Polymeres des Tetramethylenphenylcarbinols, entstanden aus 2 Mol. dieses Carbinols, nämlich:



Wenn es unter einem Druck von 100 mm langsam destillirt wird, so löst es sich allmählich auf und bei mehrmaligem Wiederholen dieser Operation gewinnt man eine grosse Quantität eines Oels von einem verhältnissmässig niedrigen Siedepunkt; dieses hat beim Fraktioniren unter gewöhnlichem Druck einen Siedepunkt von $256-7^{\circ}$ und

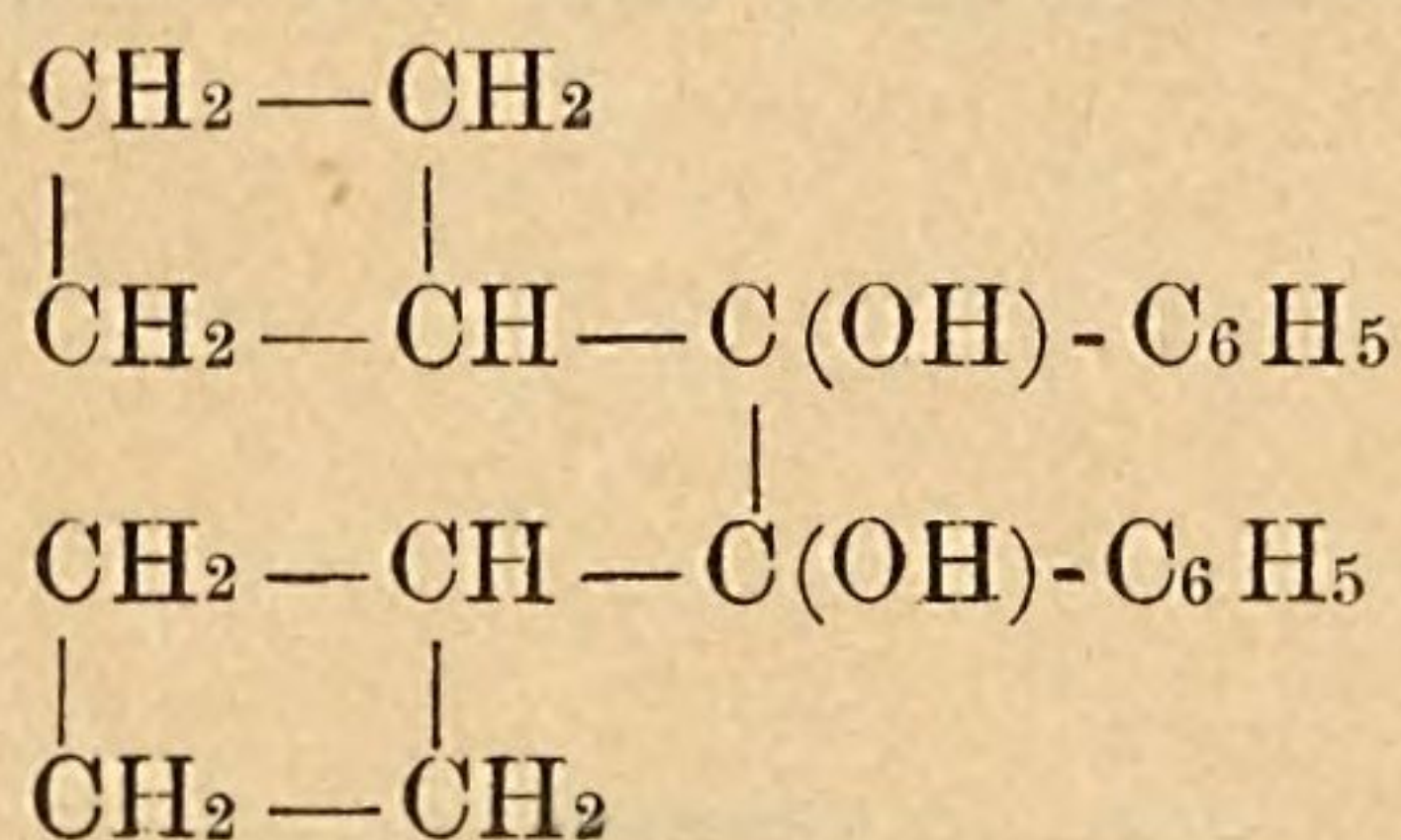
besteht aus reinem Tetramethylenphenylcarbinol, wie die folgende Analyse zeigt:

0,1150 gr. Substanz gaben 0,0879 gr. H_2O und 0,3440 gr. CO_2

	Theorie	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$	
C	81,48 %	81,40 %
H	8,64 %	8,47 %

Bei genügend häufigem Wiederholen der Destillation scheint die polymere Verbindung in reines Tetramethylenphenylcarbinol verwandelt zu werden.

Ditetramethylen-diphenylglycol.



Wenn die aetherische Lösung des Reduktionsproduktes von Tetramethylenphenylketon (siehe vorige Abtheilung) ungefähr 24 Stunden stehen gelassen wurde, schieden sich weisse Krystalle aus. Diese wurden gesammelt, mit Aether gewaschen, aus Aether umkrystallisirt und mit folgenden Resultaten analysirt:

0,1390 gr. Substanz gaben 0,1026 gr. H_2O und 0,4180 gr. CO_2
 0,1740 gr. „ „ 0,1282 gr. H_2O „ 0,5225 gr. CO_2

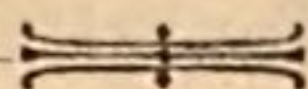
	Theorie	Gefunden	
	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$		
C	81,98 %	82,04 %	81,90 %
H	8,08 %	8,20 %	8,18 %

Das Moleculargewicht wurde nach der Raoult'schen Methode in Eisessig mit folgendem Resultat bestimmt:

Gewicht der Substanz	0,5839 gr.
„ des Eisessigs	28,5 gr.
Schmelzpunkt des Eisessigs	16,19°
„ der Mischung	15,95°
Erniedrigung des Schmelzpunkts	0,24°
Molecular-Gewicht, $C_{22}H_{26}O_2$	322
Gefunden	333.

Diese Substanz hat daher die Formel $C_{22}H_{26}O_2$ und ist augenscheinlich das Pinakon des Tetramethylenphenylketons.

Ditetramethylen-diphenylglycol schmilzt bei 153—4°; es löst sich leicht in siedendem Eisessig und Toluol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, aber nur schwer in Aether und Ligroin.



Sinclair, Wilhelm

Beiträge zur Kenntniss des Oxymethylenamphers ($C_{10}H_{14}O$) = $CH(OH)$

München 1893

Diss.chem. 20-38

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586731-4